

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-242630

(43)Date of publication of application : 07.09.2001

(51)Int.Cl.

G03F 7/11  
G02B 1/11  
G02B 1/10  
H01L 21/027

(21)Application number : 2001-002614 (71)Applicant : INTERNATL BUSINESS MACH CORP <IBM>

(22)Date of filing : 10.01.2001 (72)Inventor : ANGELOPOULOS MARIE

CATHERINA BABICHI  
ALFRED GRILL  
SCOTT DAVID HALLE  
AAPAN PURAVIN  
MAHOROWARA  
VISHUNUBUHAI VITTARUBUAI  
PATEL

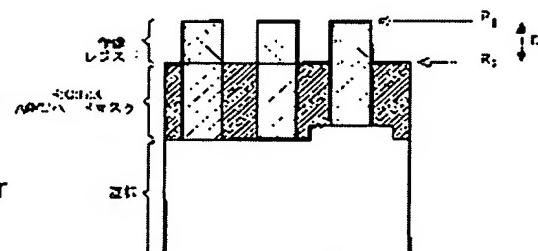
(30)Priority

Priority number : 2000 480442 Priority date : 10.01.2000 Priority country : US

## (54) LITHOGRAPHIC STRUCTURE

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a lithographic structure with plural layers including an RCHX layer containing a material of the formula R:C:H:X (where R is one selected from the group comprising Si, Ge, B, Sn, Fe, Ti and a mixture of these and X is absent or one selected from the group comprising O, N, S and F) as at least one layer and with a layer of an energy active material, a method for producing the structure and a method for utilizing the structure.



**SOLUTION:** The RCHX layer is formed by vapor deposition, the energy active material is patterned to form a pattern and this pattern is transferred to the

**BEST AVAILABLE COPY**

RCHX layer. The RCHX layer is useful as a hard mask layer, an antireflection layer and a hard mask/antireflection layer.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 10.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3506240

[Date of registration] 26.12.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] Lithography structure equipped with two or more layers which are RCHX layers containing the ingredient with which at least one layer has structure-expression R:C:H:X (what R was chosen from Si, germanium, B, Sn, Fe, Ti, and the group that consists of such mixture, and was chosen from the group which X does not exist or consists of O, N, S, and F), and the layer of an energy activity ingredient.

[Claim 2] Lithography structure according to claim 1 where said RCHX layer is vapor-deposited.

[Claim 3] Lithography structure according to claim 1 of adhering to said each class on a semiconductor, an insulator, a non-metallic conductor, a polymer, glass, a metal, and the substrate with which it was chosen from the group which it becomes from such combination.

[Claim 4] Lithography structure according to claim 1 where said RCHX layer functions as a hard surface mask blank layer, an acid-resisting layer, and a hard surface mask blank / acid-resisting compound layer.

[Claim 5] Lithography structure according to claim 1 where the reflection factor in the interface of said energy barrier layer and said RCHX layer is less than 0.01.

[Claim 6] Lithography structure according to claim 1 which is the hard surface mask blank which imprints a pattern into the ingredient chosen from the group which said RCHX layer becomes from Si, germanium, SiGe, an oxide, a nitride, and a metal.

[Claim 7] Lithography structure according to claim 1 where said RCHX layers are 248nm, 193nm, 157nm, 126nm, and the antireflection coating in the wavelength chosen from the group which it becomes from extreme ultraviolet rays.

[Claim 8] Lithography structure according to claim 1 chosen as the wavelength chosen from the group which said energy activity ingredient becomes from 248nm, 193nm, 157nm, 126nm, and extreme ultraviolet radiation and an electron ray, an ion beam, and X-ray irradiation from the constituent which has sensibility.

[Claim 9] Lithography structure according to claim 3 minutely adjusted so that the refractive index and absorbancy index of said RCHX layer may be mostly in agreement with the refractive index of said energy activity ingredient and substrate and absorbancy index in the 1st interface of said RCHX layer and said substrate, and the 2nd interface of said RCHX layer and said energy activity ingredient.

[Claim 10] Lithography structure according to claim 1 where said RCHX layer contains X of R of about 0 to about 95 atoms %, C of about 0 to about 95 atoms %, H of about 0 to about 50 atoms %, and about 0 to about 70 atoms %.

[Claim 11] Lithography structure according to claim 9 where the thickness of said RCHX layer is almost uniform, it is optically uneven through the thickness which is said RCHX layer, and a refractive index and an absorbancy index have inclination.

[Claim 12] Said refractive index sets on 248nm, 193nm, 157nm, 126nm, and the wavelength of extreme ultraviolet rays, and is the lithography structure according to claim 9 which can be adjusted in between [ about 1.4 to about 2.6 ].

[Claim 13] Said absorbancy index sets on 248nm, 193nm, 157nm, 126nm, and the wavelength of extreme ultraviolet rays, and is the lithography structure according to claim 9 which can be adjusted in between [ about 0.01 to about 0.78 ].

[Claim 14] Said absorbancy index sets on 248nm, 193nm, 157nm, 126nm, and the wavelength of extreme ultraviolet rays, and is the still more desirable lithography structure according to claim 13 which can be adjusted in between [ about 0.15 to about 0.6 ].

[Claim 15] Lithography structure according to claim 9 which said refractive index is adjusted by about 1.5 so that it may be mostly in agreement with the refractive index of said front face of said substrate in said 1st interface, and is adjusted by about 1.8 so that it may be mostly in agreement with the refractive index of said energy activity ingredient with which it contacts in said 2nd interface.

[Claim 16] Lithography structure according to claim 9 which said absorbancy index is adjusted by about 0.5 so that it may be mostly in agreement with the absorbancy index on said front face of main of said substrate in said 1st interface, and is adjusted by about 0.1 so that it may be mostly in agreement with the absorbancy index of said energy activity ingredient with which it contacts in said 2nd interface.

[Claim 17] Lithography structure according to claim 1 where said RCHX layer functions as pars-basilaris-ossis-occipitalis antireflection coating.

[Claim 18] Lithography structure according to claim 1 where said energy activity ingredient is the resist amplified chemically.

[Claim 19] It is the lithography structure according to claim 1 in which pattern formation and removal are possible by reactive ion etching in the inside of the plasma containing at least one chemical species chosen from the group which said RCHX layer becomes from oxygen, a fluorine, chlorine, a bromine, hydrogen, and such mixture.

[Claim 20] Optical, chemical, and lithography structure according to claim 1 where remarkable a physical characteristic is not influenced by exposure to the given exposure of said ingredient which has structure-expression R:C:H:X.

[Claim 21] Lithography structure according to claim 1 where the range of the thickness of the layer of said energy activity ingredient is 500 to 6000A.

[Claim 22] Lithography structure according to claim 1 where the dirty selectivity over said RCHX layer of said energy activity ingredient is larger than 1:1.

[Claim 23] Lithography structure according to claim 3 where the dirty selectivity over said substrate of said RCHX layer is larger than 1:3.

[Claim 24] Lithography structure according to claim 1 which contains further the nitride layer of one layer, the oxide layer of one layer, or its both under said RCHX layer.

[Claim 25] Lithography structure according to claim 2 vapor-deposited by the radiation assistant technique chosen from the group which said RCHX layer becomes from chemical vacuum deposition, the high density plasma, sputtering, an ion beam, an electron ray, and a laser assistant technique.

[Claim 26] Lithography structure according to claim 6 where said lithography structure is used for electron beam lithography, ion beam lithography, and X ray lithography.

[Claim 27] The substrate which has a front face, and on said front face, on an oxide layer and said oxide layer A nitride layer, It has an admiration energy layer on an oxide layer and said oxide layer on said nitride layer at said RCHX layer and RCHX layer top. said RCHX layer -- structure-expression R:C:H:X (R -- Si, germanium, B, and Sn --) It is the lithography structure equipped with the layer of the ingredient which has what was chosen from the group which X does not exist or consists of O, N, S, and F, and an energy activity ingredient by being chosen from Fe, Ti, and the group that consists of such mixture.

[Claim 28] The substrate which has a front face, and on said front face, on an oxide layer and said oxide layer A nitride layer, It has an admiration energy layer on a RCHX layer and said RCHX layer on said nitride layer. said RCHX layer -- structure-expression R:C:H:X (R -- Si, germanium, B, and Sn --) It is the lithography structure equipped with the layer of the ingredient which has what was chosen from the group which X does not exist or consists of O, N, S, and F, and an energy activity ingredient by being chosen from Fe, Ti, and the group that consists of such mixture.

[Claim 29] The substrate which has a front face, and on said front face, on an oxide layer and said oxide layer A RCHX layer, said RCHX layer top -- an admiration energy layer -- having -- said RCHX layer -- structure-expression R:C:H:X (R -- Si --) It is the lithography structure equipped with the layer of the ingredient which has what was chosen from the group which X does not exist or

consists of O, N, S, and F, and an energy activity ingredient by being chosen from germanium, B, Sn, Fe, Ti, and the group that consists of such mixture.

[Claim 30] It has an admiration energy layer on a RCHX layer and said RCHX layer the substrate which has a front face, and on said front face. said RCHX layer -- structure-expression R:C:H:X (R - Si, germanium, B, and Sn --) It is the lithography structure equipped with the layer of the ingredient which has what was chosen from the group which X does not exist or consists of O, N, S, and F, and an energy activity ingredient by being chosen from Fe, Ti, and the group that consists of such mixture.

[Claim 31] said substrate -- a semi-conductor, a metal, and a nonmetal -- the lithography structure of claims 27, 28, and 29 or any one publication of 30 chosen from the group which consists of a conductor, a ceramic, glass, and a polymer substrate.

[Claim 32] Claims 27, 28, and 29 by which the pattern was formed into said lithography structure, or lithography structure of any one publication of 30.

[Claim 33] the front-face top of a substrate -- at least one layer -- structure-expression R:C:H:X (R -- Si --) It is chosen from germanium, B, Sn, Fe, Ti, and the group that consists of such mixture. X is an approach containing the step which two or more layers which are RCHX layers containing the ingredient which has what was chosen from the group which does not exist or consists of O, N, S, and F are made to adhere, and adheres an energy barrier layer to the maximum upper layer of two or more of said layers.

[Claim 34] The approach according to claim 33 which a RCHX layer vapor-deposits.

[Claim 35] The approach according to claim 33 vapor-deposited by the radiation assistant technique chosen from the group which a RCHX layer becomes from chemical vacuum deposition, the high density plasma, sputtering, an ion beam, an electron ray, and a laser assistant technique.

[Claim 36] The approach according to claim 35 to which PECVD adheres from the precursor which a RCHX layer becomes from at least one kind chosen from the group which consists of a silane, an alkyl silane, an aryl silane, germane, alkyl germane, aryl germane, and ring type germane, and the precursor containing Si-O, germanium-O association, and such mixture.

[Claim 37] The approach according to claim 35 to which a RCHX layer is made to adhere from oxygen, nitrogen oxide, nitrogen, a fluorine, sulfur, and the precursor mixture that contains at least one of the hydrogen further.

[Claim 38] The approach according to claim 36 a precursor is a tetramethylsilane.

[Claim 39] The approach according to claim 36 a precursor is tetramethyl germane.

[Claim 40] The approach according to claim 33 of containing further the step which etches a pattern in said two or more layers.

[Claim 41] The approach according to claim 40 of forming, when said pattern imprints said pattern as a mask in the remaining layers of two or more of said layers using said pattern of said energy barrier layer, after forming a pattern into said energy barrier layer first.

[Claim 42] The approach according to claim 33 said RCHX layer functions as antireflection coating, a hard surface mask blank, and antireflection coating / hard surface mask blank compound layer.

[Claim 43] The approach according to claim 33 said hard surface mask blank/antireflection coating are the bottom members covered with said energy barrier layer.

[Claim 44] The approach according to claim 33 the reflection factor in the interface of said energy barrier layer, and said pars-basilaris-ossis-occipitalis hard surface mask blank / acid-resisting layer is about 0.01.

[Claim 45] The approach according to claim 33 said energy barrier layer contains 248nm, 193nm, 157nm, 126nm, extreme ultraviolet radiation and an electron ray, an X-ray, and the ingredient chosen from the group to which it becomes an ion beam exposure from the constituent which has sensibility.

[Claim 46] The approach according to claim 33 refractive indexes is [ said RCHX layer ] about 1.4 thru/or about 2.6 to 248nm, 193nm, 157nm, 126nm, and radiation of extreme ultraviolet rays, and absorbancy indexes are about 0.01 thru/or about 0.78.

[Claim 47] The method according to claim 33 of adjusting minutely the refractive index and absorbancy index of said RCHX layer so that it may be mostly in agreement with the refractive index of said RCHX layer and substrate and absorbancy index in the 1st interface of said RCHX ingredient layer and said substrate, and the 2nd interface of said RCHX layer and said energy barrier

layer.

[Claim 48] The approach according to claim 41 of imprinting in said RCHX layer by reactive ion etching in the inside of the plasma containing at least one of the groups which consist said formed pattern of oxygen, a fluorine, chlorine, a bromine, hydrogen, and such mixture.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to structure and an approach useful to manufacture of an integrated circuit (IC) and the structure of having two or more layers especially. This invention still more specifically relates to the vapor-deposited silicon containing the ingredient which functions as the antireflection coating for the lithography of high resolution, a hard surface mask blank, and compound antireflection coating / hard surface mask blank which can be adjusted, germanium, boron, tin, iron or titanium, and such mixture. Such ingredient and its structure are applicable to optical lithography (248nm, 193nm, 157nm, 126nm) and extreme ultraviolet-rays lithography (EUV), electron ray (e-beam) lithography, an ion beam, and X ray lithography.

**[0002]**

[Description of the Prior Art] In the industry, the degree of integration of equipment is raised and reducing the geometric dimension of equipment to coincidence from the need of maintaining contention of cost and the engine performance, by production of a semiconductor device is being continued. In order to make the miniaturization of equipment easy, a new lithography ingredient, a process, and equipment are considered. Research is done in order that current and 248nm lithography may print a less than 200nm feature. For this reason, the equipment which raised numerical aperture (NA) is appearing. Although resolution will be improved if NA becomes high, the depth of focus of the image of the air projected on a resist becomes shallow. Since the depth of focus becomes shallow, the resist which made thickness thin is needed. The effectiveness as a mask for imprinting an image to a lower layer substrate decreases by consecutive dry etching as the thickness of a resist decreases. namely, -- all -- coming out -- even if there is nothing, almost all resists are lost by etching at a consecutive pattern imprint process. If there is no remarkable improvement in the dirty selectivity which the present monolayer resist (SLR) shows, the lithography and the dirty property of high resolution required for lithography cannot be acquired by these systems.

**[0003]** Another trouble of a monolayer resist system is control of a critical size (CD). It is known well that reflection of the substrate in ultraviolet rays (UV) and far-ultraviolet-rays (DUV) wavelength will produce notching of the standing wave effectiveness and the resist which restrict CD control of a monolayer resist highly. It is generated by the configuration of a substrate, and reflection of an uneven substrate, and notching becomes the cause by which the exposure energy on a resist changes locally. A standing wave is the periodic change of the luminous intensity of the whole thin film interference (TFI), i.e., the thickness of a resist. Since thickness changes by the lower layer whole topography with flattening of a resist, fluctuation of such a light is introduced. Thin film interference plays main roles in CD control of a monolayer photoresist process, and a slight change of an optical layer also produces a large change in effective exposure dosage. Thin film cross protection is indicated in T. BURUNNA (T.Brunner), "optimization (Optimization of optical properties of resist processes) of the optical property of a resist process", SPIE \*\*\*\*\*\*, Vol.1466, and p. 1991 [ 297 or ], and the instruction is attached to this specification as reference.**[0004]** In order to decrease thin film interference, the pars-basilaris-ossis-occipitalis acid-resisting layer (Bottom anti-reflective coating), i.e., BARC, is used for the monolayer resist. However, these thin absorption BARC has a fundamental limitation. These ingredients are usually applied by spin coating. The thickness of BARC and a resist is uncontrollable for a precision required to operate it

by target thickness, in order to make reflection into the minimum. The thickness of a resist may be changed also by the existing topography. As for the lower layer coat with thin silicon nitride, silicon oxide, etc., thickness tends to become an ununiformity after adhesion. Generally thin BARC cannot carry out flattening of this lower layer thin coat effectively. Consequently, fluctuation is produced to the exposure energy to a resist. Although it tends to decrease topography by chemical machinery polish recently, remarkable fluctuation still arises in the thickness of the coat on topography.

[0005] Current examination of the BARC made to adhere by plasma enhancing chemical vacuum deposition (PECVD) etc. is carried out. The artificer of this invention devised the example by the carbon ARC made to adhere by PECVD. Drawing 1 and drawing 2 are RCHX which applied the thin resist of the base of 3400A to the top face of BARC / the monolayer resist method (drawing 1), and a thick RCHX hard surface mask blank layer. The comparison of the curve (swing) on which ARC / the hard surface mask blank method (drawing 2) vibrates is shown. (The vibrating curve plots a reflection factor to the thickness of a resist.) A gain (swing ratio) is the vibrating curved peak, change of a trough, and the ratio of the average. RCHX is the formula of R:C:H:X, R is chosen from Si, germanium, B, Sn, Fe, Ti, and the group that consists of such mixture, X is chosen from the group which consists of O, N, S, F, and such mixture, and existence of X is arbitrary. The result of drawing 1 and drawing 2 is obtained by two kinds of substrates, i.e., silicon, and the simulation of SiO<sub>2</sub>. The reflection factor in 248nm as a function of the thickness of a resist was measured in the interface of a resist and air. The structure (continuous line of drawing 1) which the monolayer resist simulated contains the photoresist of the pars basilaris ossis occipitalis ARC whose thickness of Si substrate, n= 1.9 in 248nm, and k= 0.42 is 900A and n= 1.8 in 248nm, and k= 0.02. The optical constant of a pars basilaris ossis occipitalis ARC is PECVD. It is the typical value of ARC. Drawing 2 shows that about 2% of gain can be attained on a silicon substrate by using the pars basilaris ossis occipitalis ARC whose thickness of n= 1.9 and k= 0.42 is 900A.

[0006] Similarly, the simulated silicon and the two-layer structure on SiO two-layer are shown in drawing 2. This structure is RCHX whose thickness of Si substrate, n= 1.78 in 248nm, and k= 0.22 is 4100A. An ARC hard surface mask blank layer and n= 1.78 in 248nm, and the thin DUV resist of k= 0.01 are included. Less than 4% of gain was obtained like the process which uses thin ARC with the ARC-hard surface mask blank structure on Si substrate (continuous line of drawing 2). In order to show that ARC is dependent on lower layer topography, SiO<sub>2</sub> with a thickness of 500A was made to adhere on a silicon substrate (drawing 1 and dotted line of drawing 2). A hard surface mask blank / thin resist structure was not influenced of lower layer topography to depending for monolayer resist structure on lower layer reflection factor and topography of a substrate very much so that it might see by drawing 1. Large fluctuation of the reflection factor of about 18% in the gain which can be interpreted as fluctuation of direct CD was observed by the SLR structure of having the lower layer of an oxide (dotted line of drawing 1). Fluctuation of this reflection is directly equivalent to fluctuation of CD, and it is about 18% as a function of the thickness of a resist, and even if it is on a monolayer substrate, it does not meet \*\*10% of line breadth management criteria. On the contrary, most fluctuation of a reflection factor was not looked at by a hard surface mask blank / thin resist structure (dotted line of drawing 2). About the simulated hard surface mask blank / thin resist structure, less than 4% of gain was obtained regardless of the reflection factor of a lower layer substrate. In the whole range of data, \*\*10% of line breadth management criteria are met easily. Therefore, it was concluded from the optical standpoint that thick ARC / hard surface mask blank structure were more advantageous than SLR structure.

[0007] Plasma etching is used in order to imprint the less than 0.25-micrometer feature developed in SLR in lower layer oxide, nitride, or polish recon layer. Before imprinting a pattern to a lower layer substrate, it must imprint through BARC used for decreasing thin film interference first. The typical dirty gas for BARC disconnection is N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-/fluorocarbon plasma. Even if the dirty selectivity between a resist and BARC is good, it is 1:1. Loss of SLR will become 900A if the BARC layer whose thickness is 900A is assumed. Thus, loss of a remarkable resist arises between BARC puncturing (open).

[0008] The system which combined SLR and BARC must be used for lower layer next etching as a mask. It is an attribute desirable into the ingredient of a mask that there are not almost a strain of a late dirty rate and the minimum profile (for example, faceting) and a dry area with a detailed resist

front face. Furthermore, between BARC puncturing, a filament is generated, this is imprinted by the lower layer and SLR looks like "the husks of a scallop." The scallop pattern of a lower layer oxide, a nitride, or Si ingredient, i.e., generating of a detailed crack, causes effects which are not desirable, such as a fall of the resolution of a contact, and degradation of the engine performance of equipment, and it reduces the mobility of a charge carrier by diffusion.

[0009] In order to acquire the best lithography property, it is desirable to make a resist as thin as possible. Thereby, resolution becomes high and the better process window in the specific depth of focus is obtained. However, if a resist is made thin, a dirty property required to imprint a resist pattern to a lower layer substrate will no longer be acquired. Between BARC disconnection, loss of a remarkable resist arises with a crack and a dry area. This problem becomes so serious that the thickness of the resist at the time of initiation is small. Thus, in the SLR resist which has current BARC, solution of the integrated lithography / etching for the lithography which progressed is not obtained.

[0010] In order to solve a part of limitation of a monolayer resist, the two-layer resist, the three-layer resist system, and the thin film imaging technique including top-face imaging (TSI) have been developed. Suitable absorption on the exposure wavelength which functions considering a thin resist including Si functionality for dirty-proof nature as BARC, and the top face of the thick polymer layer which has the suitable dirty-proof nature for substrate etching are coated with two-layer structure. However, this technique offers a big advantage to each imprint for a thick resist and a lower layer laminating. However, it may be very difficult to incorporate Si in imaging resist structure, resolution may be limited, and the engine performance of such a resist system may fall. All of these thin film imaging techniques are complicated, and they are more expensive than a current monolayer resist process.

[0011] It is desirable to develop the thin resist process that the excellent lithography engine performance is obtained and the suitable dirty-proof nature which enables the effective pattern imprint to a lower layer substrate is obtained. For this reason, improved BARC with the dirty selectivity better than organic [ current / BARC ] over a resist is required. this BARC -- (1) -- it is required for there to be no interaction with a resist including the residue which it has the suitable optical property which functions as ARC suitable for suitable wavelength, and good dirty selectivity (1:1 is exceeded) is acquired to (2) resists, and restricts the overall lithography engine performance of (3) resists, a footing, and an undercut. Moreover, as for BARC, it is also desirable to function as lower layer oxide, a nitride, and a hard surface mask blank ingredient suitable for etching of Si.

[0012] On these specifications, the improved resist process containing the resist applied to the top face of the ingredient containing the vapor-deposited silicon, germanium, boron, tin, iron, and titanium is indicated. These ingredients have the suitable optical property which functions as BARC on the wavelength (1) Given. (2) Form residue, a footing, and an undercut like acid silicon nitride BARC. It does not interact to a resist and minus and dirty selectivity is improved as compared with BARC of (3) former, thereby, use of a resist thinner than the conventional BARC is possible, the dirty selectivity to (4) oxide / nitride is excellent, and BARC functions also as a hard surface mask blank.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the improved resist structure.

[0014] Other purposes of this invention are to offer the improved resist structure which is formed from two or more layers.

[0015] Other purposes of this invention are to offer the resist structure which is the layer which can adjust a bottom member of having two or more layers.

[0016] Other purposes of this invention have a bottom member in offering the resist structure that an optical property and a chemical presentation can be adjusted and of having two or more layers.

[0017] Other purposes of this invention have a bottom member in offering substantially the resist structure without a resist layer and an interaction of having two or more layers.

[0018] Other purposes of this invention are to propose formation of the pars-basilaris-ossis-occipitalis flattening layer by vacuum evaporationo. As compared with the polymer coat by which the vapor-deposited coat is generally used for two-layer and three-layer resist structure and which

carried out spin coating, optical purity and adjustment possibility are increasing sharply.

[0019] Other purposes of this invention have a bottom member in offering substantially the resist structure of having two or more layers without a resist layer and an interaction expanded chemically.

[0020] Other purposes of this invention are to offer the resist structure which consists of a resist of the top face of the vapor-deposited RCHX coat. R is chosen from Si, germanium, B, Sn, Fe, Ti, and the group that consists of such mixture by the formula, X is chosen from the group which consists of mixture of O, N, S, F, and these elements, and existence of X is arbitrary.

[0021] Other purposes of this invention are to offer the resist structure which consists of a resist of the top face of the vapor-deposited RCHX coat. this coat -- (1) -- it has the suitable optical property which functions as BARC suitable for suitable wavelength, and there is no interaction with a resist including (2) residue, a footing (footing), and an undercut, and it has good dirty selectivity to (3) resists.

[0022] Other purposes of this invention are to offer the resist structure which consists of a resist of the top face of the vapor-deposited RCHX coat. this coat -- (1) -- it has the suitable optical property which functions as BARC suitable for suitable wavelength, and there is no interaction with a resist including (2) residue, a footing, and an undercut, and it has good dirty selectivity to (3) resists, and has the good dirty selectivity over the oxide, nitride, and Si layer of (4) lower layers.

[0023] Other purposes of this invention are to offer the resist structure applicable to optical lithography (248nm, 193nm, 157nm, 126nm) and extreme ultraviolet-rays lithography (EUV), electron ray (e-beam) lithography, ion beam lithography, and X ray lithography which consists of a resist of the top face of the vapor-deposited RCHX coat.

[0024] Other purposes of this invention are to offer the method of having an optical property required on various kinds of imaging wavelength (248, 193, 157 or 126nm, and extreme ultraviolet rays) functioning as ARC to which a RCHX coat is made to adhere. R is chosen from Si, germanium, B, Sn, Fe, Ti, and the group that consists of mixture of these elements by the formula, X is chosen from the group which consists of mixture of O, N, S, F, and these elements, and existence of X is arbitrary. Controlled modification in an adhesion process can adjust the optical property (n), i.e., the refractive index, and absorbancy index (k) of these coats.

[0025] other purposes of this invention -- (1) -- it is in offering the method of having the suitable optical property which functions as BARC suitable for suitable wavelength, and there being no interaction with a resist including (2) residue, a footing, and an undercut, and having good dirty selectivity to (3) resists to which a RCHX coat is made to adhere. R is chosen from Si, germanium, B, Sn, Fe, Ti, and the group that consists of mixture of these elements by the formula, X is chosen from the group which consists of mixture of O, N, S, F, and these elements, and existence of X is arbitrary.

[0026] other purposes of this invention -- (1) -- it is in offering the method of having the suitable optical property which functions as BARC suitable for suitable wavelength, there being no interaction with a resist including (2) residue, a footing, and an undercut, having good dirty selectivity to (3) resists, and having the good dirty selectivity over the oxide, nitride, and Si layer of (4) lower layers to which a RCHX coat is made to adhere. R is chosen from Si, germanium, B, Sn, Fe, Ti, and the group that consists of mixture of these elements by the formula, X is chosen from the group which consists of mixture of O, N, S, F, and these elements, and existence of X is arbitrary.

[0027] Other purposes of this invention are to adhere by the plasma enhancing chemical vacuum deposition (PECVD) which uses methylsilanes, such as a trimethyl silane (3MS), a tetramethylsilane (TMS), tetramethyl cyclotetrasiloxane, or octamethylcyclotetrasiloxane.

[0028] Other purposes of this invention are to adhere by the plasma enhancing chemical vacuum deposition (PECVD) which uses methyl germane, such as tetramethyl germane (TMG).

[0029] Other purposes of this invention are to adhere by the plasma enhancing chemical vacuum deposition (PECVD) which uses the mixture of methylsilanes and methyl germane with the mixture of the precursors containing fluorines containing the nitrogen containing oxygen, such as O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O, such as a precursor and NH<sub>3</sub>, such as a precursor and C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>, or these precursors.

[0030] Other purposes of this invention are the imprints of the image by the dry etching to lower layer oxide, next nitride, or next Si substrate, and are to offer the approach to which the RCHX coat

which can be used as a hard surface mask blank is made to adhere by vacuum evaporationo.

[0031] The purpose of this invention is RCHX. The optical property of an ARC-hard surface mask blank, chemical property, and a physical characteristic are to offer the resist structure controlled by the adhesion process adjusted appropriately of having two or more phases.

[0032] The purpose of this invention has an optical property, chemical property, and a physical characteristic in offering the R:C:H:X hard surface mask blank ingredient which is not remarkably influenced by the given exposure.

[0033]

[Means for Solving the Problem] The large mode of this invention is the resist structure of having a resist on the top face of the vapor-deposited RCHX coat. R is chosen from Si, germanium, B, Sn, Fe, Ti, and the group that consists of mixture of these elements by the formula, X is chosen from the group which consists of mixture of O, N, S, F, and these elements, and existence of X is arbitrary.

[0034] that the RCHX coat of the large mode of this invention is optical, and chemical property -- (1) -- it is the resist structure which it has the suitable optical property which functions as ARC suitable for suitable wavelength (248, 193, 157 or 126nm, and extreme ultraviolet rays), and there is no interaction of minus with a resist including (2) residue, a footing, and an undercut, and was adjusted so that it might have good dirty selectivity to (3) resists of having a resist on the top face of the vapor-deposited RCHX coat. R is chosen from Si, germanium, B, Sn, Fe, Ti, and the group that consists of mixture of these elements by the formula, X is chosen from the group which consists of mixture of O, N, S, F, and these elements, and existence of X in a coat is arbitrary.

[0035] that the RCHX coat of the large mode of this invention is optical, and chemical property -- (1) -- suitable wavelength (248 and 193 -- 157 or 126nm) And it has the suitable optical property which functions as ARC suitable for extreme ultraviolet rays. (2) There is no interaction of minus with a resist including residue, a footing, and an undercut. (3) It is the resist structure adjusted so that it might have good dirty selectivity to a resist, and might function as (4) hard surface mask blanks and might have the good dirty selectivity over lower layer oxide, nitride, and Si layer of having a resist on the top face of the vapor-deposited RCHX coat. R is chosen from Si, germanium, B, Sn, Fe, Ti, and the group that consists of mixture of these elements by the formula, X is chosen from the group which consists of mixture of O, N, S, F, and these elements, and existence of X in a coat is arbitrary.

[0036] The mode of specification [ other pans of this invention ] is an approach to which a RCHX coat is made to adhere. R is chosen from Si, germanium, B, Sn, Fe, Ti, and the group that consists of mixture of these elements by the formula, and X is chosen from the group which consists of mixture of O, N, S, F, and these elements. Optical [ these coats ], chemical, and controlled modification [ in / in a physical characteristic / an adhesion process ] can adjust easily. The coat formed here has the refractive index n adjusted separately and an absorbancy index k so that it may function as ARC by 248, 193, 157 or 126nm, and radiation of extreme ultraviolet rays.

[0037] It is the approach to which the RCHX coat which has the refractive index n which specific modes are 248, 193, 157 or 126nm, and radiation of extreme ultraviolet rays, and was separately adjusted to other pans of this invention, and an absorbancy index k is made to adhere. In 248, 193, and 157nm, a refractive index n can be adjusted to about 1.5-2.2, and an absorbancy index k can still more specifically be adjusted to about 0.01-0.5.

[0038]

[Embodiment of the Invention] Typical resist structure consists of resists on the top face of antireflection coating ARC. Exposure / development back is minded for this resist, ARC is minded for an image, and then it imprints through lower layer oxide, nitride, or silicon layer. By the newest lithography method, the thickness of a resist is usually 5000A order. While ARC is punctured, since the highest is also 1:1 as for the dirty selectivity of a resist and ARC, a remarkable resist is lost. Since the dimension of the minimum feature is continuing reduction, while making a resist thin and raising resolution, it is desirable to improve the tolerance (exposure and focal latitude) of a process. However, the problem of etching will be produced if a resist is made thin to less than 5000A. That is, it is because a resist stops functioning enough as a dirty mask of imprint etching to oxide, a next nitride, or next Si layer. While ARC is punctured in addition to this problem, there is a fact that a remarkable resist is lost. In order to solve this problem, the artificer of this invention indicates the

improved resist structure which consists of resists on the top face of vacuum evaporationo ARC improved on these specifications. The dirty selectivity over a resist is improved sharply (> 1:1), and like the property of the acid silicon nitride ARC, this ARC means minus which produces a footing, an undercut, or residue, and does not produce an interaction with a resist. In addition to the optical property of vapor-deposited ARC, it can adjust by changing an adhesion process. Furthermore, it can adjust in the thickness of a coat and ARC which has inclination by this can be formed. About oxide, a nitride, and the imprint by etching to Si, since vacuum evaporationo ARC has the good dirty selectivity over oxide, a nitride, and Si at the last, it functions on it also as a hard surface mask blank. By the improvement of dirty selectivity to a resist, a resist can be made thin to less than 5000A now. Moreover, it is also possible to operate the vapor-deposited ingredient as a compound ARC-hard surface mask blank.

[0039] Existence of X is arbitrary, although an ingredient useful to operation of this invention has the presentation of R:C:H:X, it is this formula, R is chosen from Si, germanium, B, Sn, Fe, Ti, and the mixture of these elements and X is chosen from O, N, S, F, and the mixture of these elements.

[0040] A resist / RCHX structure is shown in drawing 3 . Drawing 4 is the schematic diagram in which having given inclination to or showing the RCHX resist structure of having the layer which can be adjusted. In this case, the optical property of a RCHX coat is adjusted in the thickness of a coat. Layer-like ARC-hard surface mask blank structure is formed by adjusting the parameter of a process, either of the presentations of a precursor, or both by Si, germanium, B, suitable Sn and suitable Fe, and the vacuum evaporationo approach which uses Ti precursor. These added either or the plurality containing nitrogen, oxygen, and a fluorine of a precursor, or are made to adhere from the methylsilane which is not added in the case of a Si:C:H:X coat.

[0041] the desirable atomic % range of R -- desirable -- below 95 atom % -- more -- desirable -- 0.5 to 95 atom % -- most -- desirable -- one to 60 atom % -- it is five to 50 atom % most preferably to altitude.

[0042] the desirable atomic % range of C -- desirable -- below 95 atom % -- more -- desirable -- 0.5 to 95 atom % -- most -- desirable -- one to 60 atom % -- it is five to 50 atom % most preferably to altitude.

[0043] the desirable atomic % range of H -- desirable -- below 50 atom % -- more -- desirable -- 0.5 to 50 atom % -- most -- desirable -- one to 40 atom % -- it is five to 30 atom % most preferably to altitude.

[0044] the case where O is included as X -- the desirable atomic % range of O -- desirable -- below 70 atom % -- more -- desirable -- 0.5 to 70 atom % -- most -- desirable -- one to 40 atom % -- it is five to 30 atom % most preferably to altitude.

[0045] The RCHX coat formed by this invention can adjust a refractive index and an absorbancy index so that it may be in agreement with the optical property of a substrate and an imaging resist, and inclination can be attached to arbitration along with the thickness of a coat. The optical property and lithography property in DUV of the coat formed by this invention the ingredient (TEOS, BSG) of an oxide mold, and the ingredient (H. -- C. Lee (H. C.Lee) --) of a nitride mold J.Vac.Sci.Technol., Vol.16, No.5, P.2763, 1998, and J.F. REMBETSUKI (J. F.Rembetski), Solid State Technol., Vol.38, No.3, p.67.1995, etc. are far superior to what was obtained with other hard surface mask blank ingredients. Thus, Si substrate coated with the thick flattening ARC-hard surface mask blank R:C:H:X ingredient of this invention decreases dramatically 248, 193, the thin film active jamming in 157nm, and a substrate reflection factor, therefore improves CD control. This Si:C:H:X ingredient is indicated by "HYDROGENATED OXIDIZED SILICON CARBON MATERIAL" (U.S. application numbers 09/107567), such as A. grill (A.Grill) for which it applied as YO998245P in the U.S. on June 29, 1998, and that instruction is attached to this specification as reference.

[0046] the coat of this invention -- plasma enhancing chemical vacuum deposition (PECVD) -- it can be made to adhere by law one approach -- PECVD -- law is performed in a parallel-pole reactor and a substrate is placed on one of the electrodes. With the following operation gestalt, a substrate is placed on the electrode which supplied the power in a parallel-pole PECVD reactor, therefore obtains negative bias.

[0047] The following is a list in which the example to which an operation gestalt is not restricted is

shown. A SiCH coat is made to adhere on condition that the following with the 1st operation gestalt. precursor: -- tetramethylsilane reactor pressure [ of rate-of-flow 10sccm ]: -- 200mm torr substrate temperature: -- 60-degree-C substrate bias: -200 -- V [0048] A SiCOH coat is made to adhere on condition that the following with the 2nd operation gestalt.

Precursor: To the tetramethylsilane of rate-of-flow 10sccm, it is oxygen of rate-of-flow 2sccm Mixing reactor pressure:200 mm torr substrate temperature:180 degree-C substrate bias:-200V[0049] A SiCH coat is made to adhere on condition that the following with the 3rd operation gestalt.

precursor: -- trimethyl silane reactor pressure [ of rate-of-flow 10sccm ]: -- 200mm torr substrate temperature: -- 60-degree-C substrate bias: -200 -- V [0050] A SiCOH coat is made to adhere on condition that the following with the 4th operation gestalt.

Precursor: It is oxygen of rate-of-flow 2sccm to the trimethyl silane of rate-of-flow 10sccm Mixing reactor pressure:200 mm torr substrate temperature:60 degree-C substrate bias:-200V[0051] A SiCOH coat is made to adhere on condition that the following with the 5th operation gestalt.

Precursor: Tetramethyl tetrapod siloxane reactor pressure:250 mm torr substrate temperature:60 degree-C substrate bias:-150V[0052] which made carrier gas the argon of rate-of-flow 30sccm A SiCOH coat is made to adhere on condition that the following with the 6th operation gestalt.

Precursor: Tetramethyl tetrapod siloxane reactor pressure:250 mm torr substrate temperature:180 degree-C substrate bias:-200V[0053] which made carrier gas the argon of rate-of-flow 30sccm A SiCOH coat is made to adhere on condition that the following with the 7th operation gestalt.

Precursor: Tetramethyl tetrapod siloxane reactor pressure:200 mm torr substrate temperature:180 degree-C substrate bias:-200V[0054] which made carrier gas the argon of rate-of-flow 30sccm A GeCH coat is made to adhere on condition that the following with the 8th operation gestalt.

Precursor: Tetramethyl germane reactor pressure:50 mm torr substrate temperature:180 degree-C substrate bias:-250V[0055] which made carrier gas the argon of rate-of-flow 30sccm A GeCH coat is made to adhere on condition that the following with the 9th operation gestalt.

Precursor: Tetramethyl germane reactor pressure:100 mm torr substrate temperature:60 degree-C substrate bias:-50V[0056] which made carrier gas the argon of rate-of-flow 30sccm A GeCHO coat is made to adhere on condition that the following with the 10th operation gestalt.

Precursor: It is oxygen of rate-of-flow 2sccm to the tetramethyl germane of rate-of-flow 15sccm Mixing reactor pressure:200 mm torr substrate temperature:60 degree-C substrate bias:-50V[0057] R: A C:O:X coat can also make a substrate place and adhere to the earth electrode of a parallel-pole PECVD reactor. In this case, although conditions are similar to what was indicated for the above-mentioned example, substrate temperature is carried out to to 400 degrees C, and the high density plasma mold reactor of the conditions chosen appropriately is used.

[0058] Please note being able to change the optical property of a coat by changing process parameters, such as bias voltage, a flow rate of gas, a pressure, and adhesion temperature. Furthermore, installation of the precursor containing oxygen, nitrogen, or a fluorine can adjust these coats with the presentation of a start precursor. On these specifications, the optical constant of a coat is defined as a refractive index n and an absorbancy index k. Generally, an ARC-hard surface mask blank and a resist system can be prepared so that the optimal thickness may be obtained with an optical parameter with the optimal ARC-hard surface mask blank layer (n and k value). In order for that to calculate the minimum reflection factor in the interface of an ARC-hard surface mask blank and a resist, the knowledge about the optical constant of the whole coat structure is required. Count is performed based on the algorithm using the Fresnel coefficient currently explained to standard textbooks, such as E. HEKUTO (E.Hecht), A. ZAJAKKU (A.Zajac) collaboration, the 1979 wheelie (Wiley) \*\*, and p.312-313. The range of the optical constant with the desirable RCHX coat prepared by the approach of this invention is abbreviation n= 1.4 thru/or n= 2.6, k= 0.01, or k= 0.78 on 248, 193, 157 or 126nm, and the wavelength of extreme ultraviolet radiation. The thickness of the optimal ARC-hard surface mask blank changes between 350 thru/or 50,000A depending on absorption of a coat. Still more generally, the value of k was between 0.15 and 0.6 in DUV, when a gain was reduced to 1/10. A refractive index n is changed between 1.5 and 2.3.

[Table 1]

皮膜の組成	$n_{240nm}$	$k_{240nm}$	$n_{193nm}$	$k_{193nm}$
Si:C:O:H	1.936	0.104	2.005	0.332
Si:C:O:H	1.725	0.158	1.670	0.189
Si:C:H	1.793	0.081	1.853	0.288
Si:C:H	1.993	0.212	1.926	0.536
Si:C:H	1.958	0.456	2.004	0.646
Si:C:H	2.261	0.323	2.236	0.512
Si:C:O:H	1.847	0.186	1.750	0.456
Si:C:O:H	1.987	0.217	1.936	0.316
Si:C:H	2.056	0.567	2.133	0.785
Ge:C:H	2.532	0.562	2.452	0.571
Ge:C:H	1.816	0.233	1.734	0.519
Ge:C:H:O	1.658	0.005	1.895	0.101

[0059] The fundamental fault of above-mentioned silicon nitride usable also as ARC / a hard surface mask blank layer and an acid silicon nitride (SiON) ingredient is that resist noise NINGU which checks the resolution of a resist remarkably is intense (Y. TORUI (Y.Trouiller), Microelectron.Eng., Vol.46, No.1 - 1998 [ 4 or ], p.47-50). Although various kinds of surface treatment can be performed in order to prevent noise NINGU of a resist, there are faults, like that the optical property of the SiON coat after surface treatment changes or a controllability is bad. A RCHX coat does not have an interaction with a resist and the good resolution to 125nm is obtained by using a RCHX coat as an ARC layer. Furthermore, such dirty selectivity [ as opposed to / silicon nitride and acid silicon nitride are usually etched with the mixture of fluorocarbon and oxygen, and / a photoresist ] is about 1 (J.Vac.Sci[ besides Sato ].Technol.B., 16 (3), 1998, p.1038-42). As compared with the case of the polysilane made to adhere, it becomes loss of a superfluous photoresist, and degradation of the profile of a photoresist influences a next etching process. Furthermore, since the presentation is similar, silicon nitride and acid silicon nitride cannot be used for the pattern formation of a pad nitride substrate.

[0060] A RCHX coat has good dirty selectivity to the conventional far-ultraviolet-rays photoresist. It was acquired in relation to the high density plasma etcher using the gas which makes a subject both a halogen, or both [ either or ] that the dirty selectivity of the RCHX coat to a resist is 1.5-4:1. This prevents superfluous loss of the photoresist looked at by the conventional ARC puncturing etching, and the process of a thin resist becomes possible.

[0061] The RCHX coat is excellent in the etching-proof nature to the fluorocarbon plasma used for etching of silicon oxide and silicon nitride again. The blanket etch rate measured about a RCHX coat and silicon oxide shows the dirty selectivity of about 7 and about 13, respectively. The blanket etch rate measured about a RCHX coat and silicon nitride shows the dirty selectivity exceeding 4. It suggests that this has the hard surface mask blank property the RCHX ingredient excelled [ property ] in etching of next silicon oxide and silicon nitride.

[0062] It is not influenced [ remarkable ] by exposure to optical [ the RCHX coat of this invention ], chemical, and the exposure to which the physical characteristic was given. Especially, incorporation of the oxygen of a under [ a coat presentation ] is not seen for fission of remarkable association by 248-126nm exposure, either.

[0063] The following example is for explaining the range of this invention. These examples are not shown only in the purpose of explanation and operation of this invention is not limited to these examples.

[0064] The example of the example 1 following is for explaining the count for obtaining the optimal optical constant and the thickness of a RCHX coat which are used for ARC / hard surface mask blank layer. The parameter was optimized in order to decrease the reflection in the interface of ARC and a resist. Count was performed based on the algorithm using the Fresnel coefficient currently explained to standard textbooks, such as E. HEKUTO (E.Hecht), A. ZAJAKKU (A.Zajac) collaboration, "optics", the 1979 wheelie (Wiley) \*\*, and p.312-313. Such simulation can be extended to the structure where many differ, and these are not limited to the following example. The

structure simulated in this example is Si substrate and RCHX. An ARC-hard surface mask blank layer and a photoresist are included. The parameters under examination are the optical constants n and k of an ARC-hard surface mask blank layer, and thickness [ of a coat ] d. An imaging resist is also fixed and a refractive index, an absorbancy index k, and the thickness of a coat are n= 1.78 [ 248nm ] and k= 0.018. Drawing 9 uses the fixed value of k= 0.25, and shows the reflection factor in the interface of 248nm ARC and a resist as a function of the thickness of ARC to a different refractive index (n). The simulated structure contains Si substrate, an ARC-hard surface mask blank layer, and a photoresist. It is shown that such simulation does not have remarkable fluctuation in the reflection factor as a function of a refractive index. For example, RCHX whose refractive index in 248nm thickness is  $1.65 < n < 2.0$  in 3000A When an ARC-hard surface mask blank coat was chosen, a remarkable reduction (about 0.01) of a reflection factor was attained. Although k of an ARC coat changes a reflection factor [ in / in drawing 10 / the interface of 248nm ARC and a resist ], n shows the case where it is fixed to 1.75, as a function of the thickness of ARC. The structure of the simulated layer is similar to an above-mentioned thing. In this case, by increasing an absorbancy index, a reflection factor becomes high and the absorbancy index of the effect on a reflection factor is stronger than a refractive index.

[0065] An ARC ingredient with k value slightly lower than about 0.2 or this is desirable. R: C:H:X For the refractive index in 248nm, about 0.18 - the range of 1.65-2.0, and an absorbancy index of the optimal optical property of an ARC-hard surface mask blank ingredient are about 0.22. Thus, when thickness uses an ARC-hard surface mask blank 3000A or more, a remarkable reduction (less than 0.01) of the reflection factor in the interface of ARC and a resist can be attained.

[0066] The example of the example 2 following shows the measuring method of the optical constants n and k of an ARC-hard surface mask blank ingredient. This measuring method can be used for various kinds of processes, and is not limited to two above-mentioned examples.

[0067] These optical constants were measured using the n&k analyzer of n&k technology company (n & k Technology) manufacture of U.S. California Santa Clara. Explanation and actuation of this instrument are indicated by the U.S. Pat. No. 4905170 specification (1990), and that instruction is attached to this specification as reference. These use the approach based on the formula (p.1865 - 1988 [ physical review Bull Tin (Phys.Rev.B) 38, / 1874 or ]) of the optical constant which broadband spectrophotometric measurement, and FOROUHI (Forouhi) and bloomers (Bloomer) guided. Their analysis can be applied to a wide range semi-conductor and a dielectric coat, and is due to the physical model of the effective refractive index n and an absorbancy index k in the range of far ultraviolet rays - a near infrared ray. n ( $\lambda$ ) of any ingredients and k ( $\lambda$ ) ( $\lambda$  is wavelength) spectrum cannot be measured directly, but the deconvolution of the reflection factor measured value R ( $\lambda$ ) determines them. It depends for this measurable amount on the thickness of a coat, and the optical constant of a coat and a substrate. This the "n&k method" is the accuracy which makes reflection factor measurement easy, a high speed, and a method of not destroying. Since the theoretical value and calculated value of a reflection factor are compared, an algorithm is producible. From the comparison of the thickness of this coat, n ( $\lambda$ ) and k ( $\lambda$ ) spectrum can be determined.

[0068] Drawing 11 (a) shows the reflection factor spectrum (900-190nm) measured with the n&k analyzer of a R:C:H:X ingredient. The corresponding value of n and k is plotted by drawing 11 (b). The thickness of the analyzed coat is about 4500A.

[0069] In these specific examples, n is changed from about 0.15 to about 0.22 from about 1.84 to about 1.85 by 248nm, and k suits with reflection factor analysis of an example 1.

[0070] an example 3 -- this example explains how to form the multilayer (inclination) RCHX coat for decreasing the reflection factor in the interface of ARC and a resist remarkably. By adjusting the optical property of a RCHX hard surface mask blank layer, a large process window is obtained rather than a gain is very low. With multilayer hard surface mask blank structure ( drawing 4 ), in order to make a refractive index (n) and an absorbancy index (k) in agreement with an adjoining layer by the whole thickness of a hard surface mask blank layer, inclination is given. If n and k of a hard surface mask blank layer are completely in agreement with an adjoining layer, reflection should not be produced in the interface of a hard surface mask blank and a resist. The optical constant which gave the inclination of a RCHX coat was attained by doping a coat with various kinds of additives

indicated with the above-mentioned operation gestalt while changing a presentation and adhesion conditions of a precursor. The optical constant of various kinds of R:C:H:X ingredients is shown in Table 1. In 248nm of a RCHX coat, a refractive index changes in between [ about 1.6 to about 2.3 ], an absorbancy index changes in between [ about 0.01 to about 0.5 ], and multilayer (inclination) ARC / hard surface mask blank structure becomes possible by it.

[0071] An artificer thinks that this example is equal to the conventional monolayer ARC which is carrying out current use carrying out pattern formation according to multilayer (inclination) ARC / hard surface mask blank structure. After using the processing conditions first indicated with the 7th operation gestalt and making the coat whose thickness of n= 2.1 and k= 0.5 is 3000A adhere on Si substrate, the processing conditions indicated with the 3rd operation gestalt were used, and the coat whose thickness of n= 1.9 and k= 0.25 is 200A was made to adhere in this example. Drawing 12 shows the reflection factor (continuous line of drawing 12) in the interface of the ARC and the resist of n= 1.75 and the monolayer RCHX coat of k= 0.21, and the reflection factor (dotted line of drawing 12) of the inclination (multilayer) RCHX coat which has the above-mentioned n and k value in 248nm. The immunity over a remarkable reduction (about 0.001) of a reflection factor and the thickness of a hard surface mask blank is attained by the process which uses the hard surface mask blank (multilayer) which can be adjusted. Since the reflection factor of Si in 248nm is about 0.7, it is reduction in the amplitude [several 1].

$$\alpha \sqrt{0.7 / 0.001} = 26$$

\*\*\*\*\*. Furthermore, the perfect independence from the thickness of ARC is attained by using multilayer (inclination) ARC / hard surface mask blank structure.

[0072] The example of the example 4 following is to show the engine performance of the RCHX coat as an ARC-hard surface mask blank layer of the resist method which progressed. The following example is to show formation of the equipment feature 0.2 micrometers or less which used the ARC-hard surface mask blank ingredient which carried out R:C:H:X vacuum evaporation again. The RCHX coat was made to adhere to the wafer of 8" (20cm), as the above-mentioned operation gestalt described. Spin coating of the aforementioned DUV resist was carried out on the top face of a RCHX coat, and baking after spreading was performed. Next, the resist was exposed to 248nm radiation with the dosage of about 48 mJ/cm<sup>2</sup> using the ASML micro stepper, and baking after exposure was performed. Next, the resist was developed with the LDD26W Shipley (Shipley) developer. Drawing 13 is the cross-section SEM image of the profile of the DUV resist which carried out 150 nmL/S development on the tetramethylsilane coat which carried out PECVD adhesion, and shows that there is no residue in the interface of a resist and a RCHX coat. The thickness of a DUV resist is about 3400A, and the thickness of a RCHX (TMS) coat is about 2400A.

[0073] an example 5 -- this example shows the capacity which carries out patterning of the R:C:H:X ingredient with the conventional \*\* UV photoresist mask using plasma etching. An excellent anisotropy and the thickness which has the suitable selectivity of 1.2 to a photoresist used the gas which makes a halogen or fluorocarbon a subject in the high density plasma etcher describing the feature of 150nm Rhine - and - tooth space in the RCHX coat which is 240nm so that it might see by drawing 14. The blanket dirty selectivity which exceeds 4 about a photoresist was observed by the low plasma etching of invasion nature.

[0074] A R:C:H:X ingredient is the excellent candidate of a hard surface mask blank by the excellent etching-proof nature to common substrate ingredients (as [ describe / an example 6 ]), such as a perpendicular profile obtained on the minimum dirty bias, and silicon oxide, silicon nitride.

[0075] an example 6 -- this example shows the excellent etching-proof nature of a R:C:H:X ingredient to the fluorocarbon plasma used for etching of silicon oxide and silicon nitride. The blanket dirty rate measured about the RCHX coat and silicon oxide to two different plasma gas summarized to drawing 15 shows the dirty selectivity of about 7 and about 13, respectively. The blanket dirty rate which measured about a RCHX coat and silicon nitride and was shown in drawing 16 shows the dirty selectivity exceeding 4. This data suggests that a R:C:H:X ingredient has an excellent hard surface mask blank property to next etching.

[0076] The example of the example 7 following explains the integrated scheme which makes one

ingredient and one process unnecessary and which uses the RCHX coat made to adhere. The RCHX coat in this case serves as instead of [ of BARC and an oxide hard surface mask blank layer ], and the role which served both as next ARC and the next hard surface mask blank in an etching process of a nitride is played. By the high density plasma etcher, Cl<sub>2</sub> gas is used for a photoresist pattern and it is imprinted with repeatability sufficient to the RCHX coat made to adhere. As for this, etching is alternative and it becomes possible according to the special feature of an anisotropy at altitude (drawing 14). It is superior to about 1 of the selectivity to the photoresist of the conventional BARC that the selectivity to the photoresist of a blanket RCHX coat is about 2. This means going to the following etching process, while more photoresists have been eternal as compared with the conventional process. Next, a pattern is imprinted by the nitride by the plasma which uses fluorocarbon as a principal component. This is because the selectivity of a nitride and the RCHX coat to which it adhered is sufficiently high. The sequence of the whole process is summarized to drawing 17.

[0077] an example 8 -- it is shown that the RCHX coat to which it adhered is used for this example instead of the pars basilaris ossis occipitalis ARC of the conventional laminating. The flow of a process is summarized by drawing 18. After imprinting a photoresist pattern to the RCHX coat to which it adhered using Cl<sub>2</sub> plasma etching, ashing of the photoresist was carried out. The RCHX feature was imprinted by the oxide layer by the fluorocarbon plasma. As compared with oxygen, since the dirty rate of RCHX is low, this pattern imprint is attained. The selectivity of a proper is shown in two different fluorocarbon plasma at drawing 15. The flow of a next process is the same as that of the conventional process, as shown in drawing 18. Since there is only about 90nm thickness of a coat when RCHX is used as ARC, the low etching conditions of invasion nature that the dirty selectivity over a photoresist becomes high can be used. Thereby, the loss of a superfluous photoresist looked at by the conventional ARC puncturing etching is prevented.

[0078] Although the coat in the above-mentioned example was produced by plasma enhancing chemical vacuum deposition (PECVD), the same coat is producible with any radiation exchange techniques. There are the others and high density plasma (HDP), sputtering, an ion beam, an electron ray, and a laser exchange technique among such radiation exchange techniques. [ PECVD ]

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

**[Brief Description of the Drawings]**

[Drawing 1] It is the graph which shows the curve (swing) on which the monolayer resist which has a pars basilaris ossis occipitalis ARC vibrates.

[Drawing 2] RCHX It is the graph which shows the curve on which the ARC hard surface mask blank resist method vibrates.

[Drawing 3] RCHX It is drawing showing ARC hard surface mask blank resist structure.

[Drawing 4] It is the schematic diagram showing the ARC hard surface mask blank structure of having a RCHX (inclination) layer.

[Drawing 5] It is drawing showing the chemical structure of a tetramethylsilane (precursor).

[Drawing 6] It is drawing showing the chemical structure of a trimethyl silane (precursor).

[Drawing 7] It is drawing showing the chemical structure of tetramethyl cyclotetrasiloxane (precursor).

[Drawing 8] It is drawing showing tetramethyl germane's (precursor) chemical structure.

[Drawing 9] It is the graph which shows the reflection factor of the interface of ARC, and the hard surface mask blank/resist in 248nm as a function of the thickness of ARC to each value of a refractive index (n) which used the fixed value  $k = 0.25$ .

[Drawing 10] It is the graph which shows the reflection factor of the interface of ARC, and the hard surface mask blank/resist in 248nm as a function of the thickness of ARC to each value of an absorbancy index (k) which used the fixed value  $n = 1.75$ .

[Drawing 11] The thickness indicated in the example 2 is the graph (b) which shows corresponding n and k value as the graph (a) which shows the measured value and calculated value of a reflection factor of the R:C:H:X ingredient which is about 4500A (from 900nm to 190nm), and a function of wavelength.

[Drawing 12] Monolayer ARC (continuous line) and inclination RCHX (multilayer) It is the graph which shows the reflection factor of the interface of ARC, and the hard surface mask blank/resist in 248nm as a function of the thickness of ARC about ARC (dotted line).

[Drawing 13] It is drawing which it began was written with the scanning electron microscope photograph in which the cross section of a 150 nmL/S development resist profile on the tetramethylsilane ARC hard surface mask blank layer made to adhere by PECVD is shown.

[Drawing 14] It is drawing which it began was written with the scanning electron microscope photograph in which the cross section of the 150 nmL/S profile of the dirty RCHX coat which used the resist as dirty is shown.

[Drawing 15] It is drawing showing the dirty rate of a RCHX coat and silicon oxide.

[Drawing 16] It is drawing showing the dirty rate of a RCHX coat and silicon nitride.

[Drawing 17] It is drawing which makes one ingredient and one process unnecessary and in which showing the process which used the RCHX coat.

[Drawing 18] It is drawing showing the process which used the RCHX coat instead of the conventional pars basilaris ossis occipitalis ARC in the conventional laminating.

---

[Translation done.]

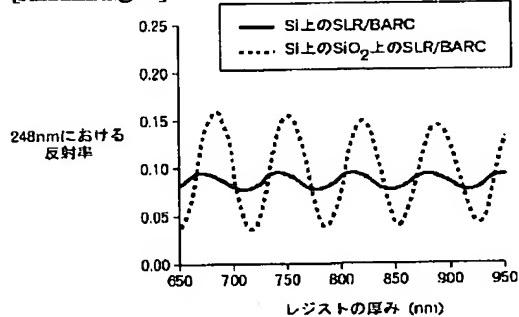
## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

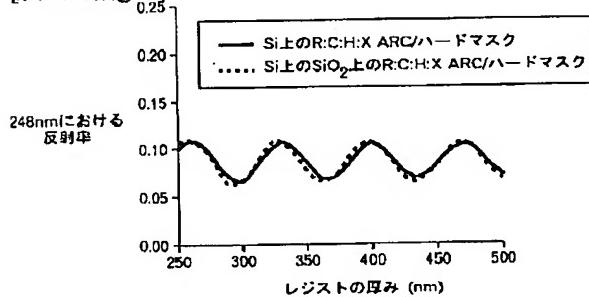
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

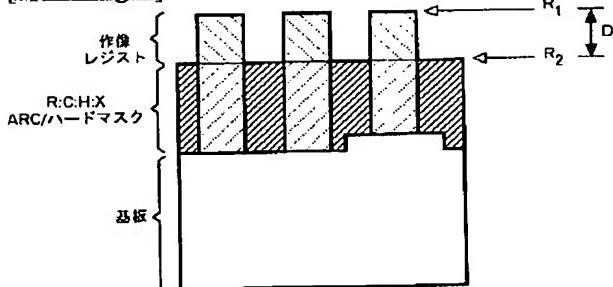
[Drawing 1]



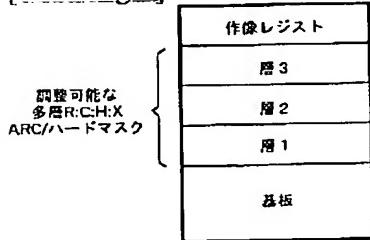
[Drawing 2]



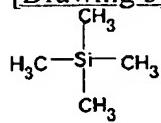
[Drawing 3]



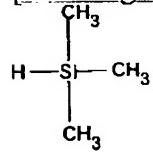
[Drawing 4]



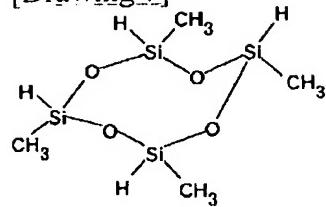
[Drawing 5]



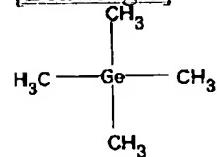
[Drawing 6]



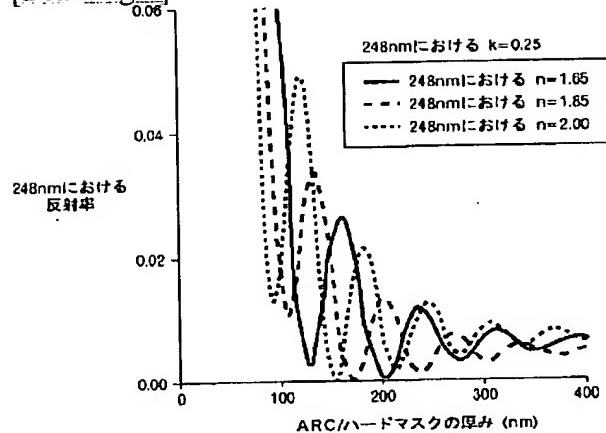
[Drawing 7]



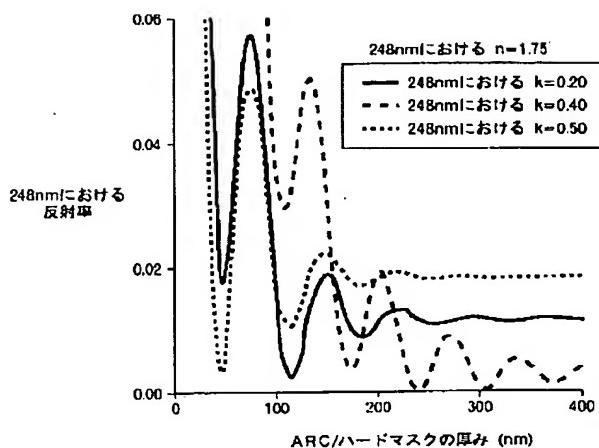
[Drawing 8]



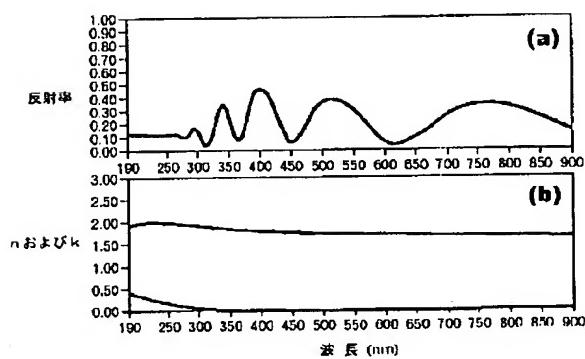
[Drawing 9]



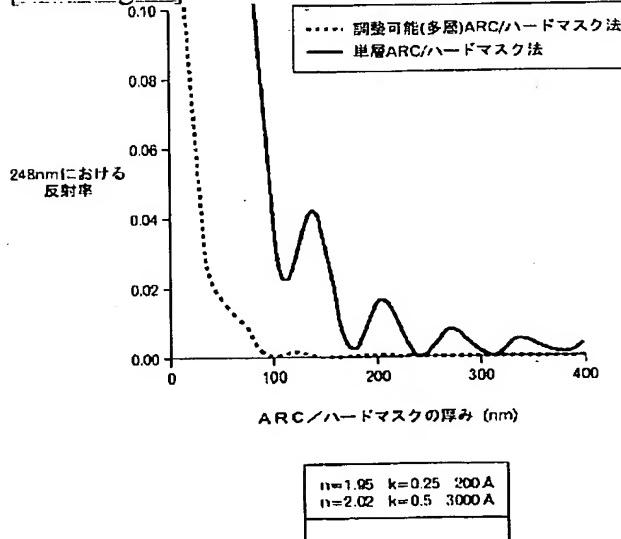
[Drawing 10]

[Drawing 11]  $n & k$  アナライザ1280による結果

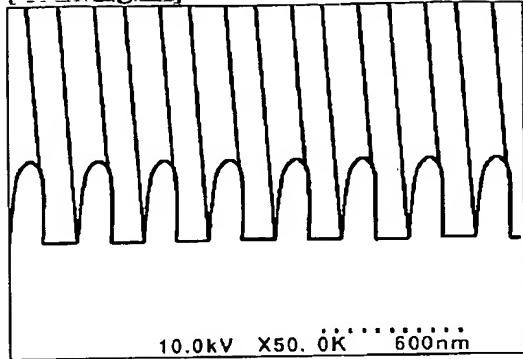
日付・時刻 : 1999年8月4日 9時2分31秒  
 ロット番号 : VP 31-99R  
 サンプル番号 : TMS. 100mT/-150Y  
 位置番号 : 5分  
 測定者 : C.J.  
 コメント : ウエーハ W77A  
 データ : R = 現在値  
 $T = \text{なし}$   
 $\lambda = 0.0028 \text{ nm}$   $E_g(V) = 3.60\text{eV}$  皮膜構造  
 混合度 = 50.0% 境界面の粗さ  
 水素含有量 = 0.0028 厚み  
 WL (nm) : 193 248 365 633 0A(F) →  
 $n$  : 1.982 1.966 1.918 1.709 未 知  
 $k$  : 0.407 0.204 0.014 0.000 4508A  
 $R_{\text{exp}}$  : 0.13 0.11 0.07 0.04 0A(F) →  
 $R_{\text{calc}}$  : 0.12 0.11 0.00 0.04 Si 基板  
100 nm (F)



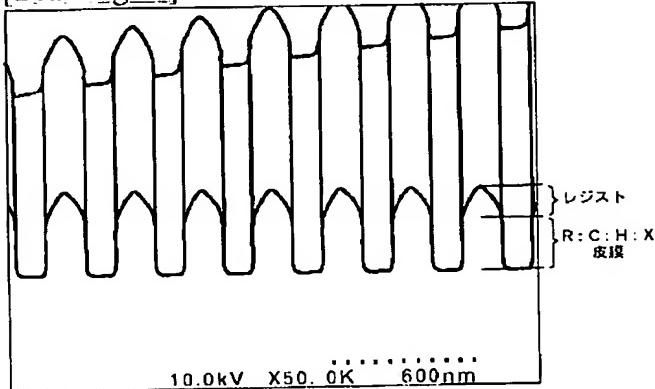
[Drawing 12]



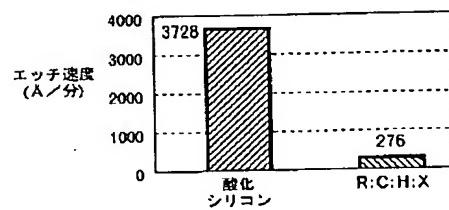
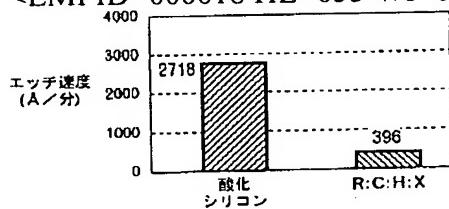
[Drawing 13]



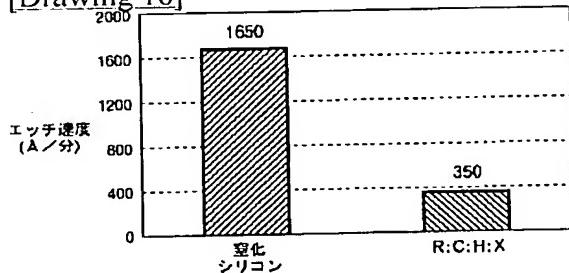
[Drawing 14]



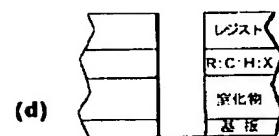
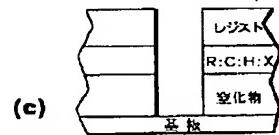
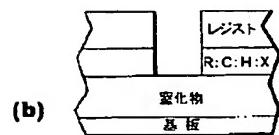
&lt;EMI ID=000018 HE=055 WI=082 LX=0900 LY=2240&gt; [Drawing 15]



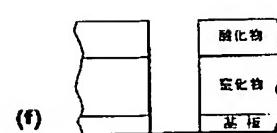
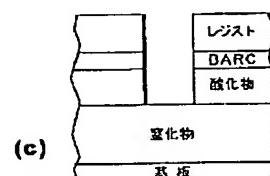
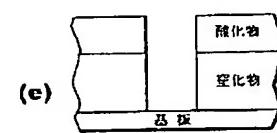
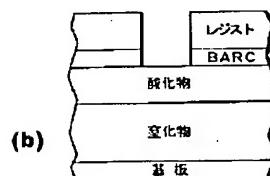
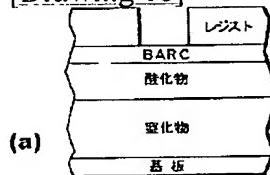
[Drawing 16]



[Drawing 17]



[Drawing 18]




---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-242630

(P2001-242630A)

(43)公開日 平成13年9月7日(2001.9.7)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
G 0 3 F 7/11  
G 0 2 B 1/11  
1/10  
H 0 1 L 21/027

識別記号  
5 0 3

F I  
G 0 3 F 7/11  
G 0 2 B 1/10  
H 0 1 L 21/30

テマコード\*(参考)  
5 0 3  
A  
Z  
5 7 4

審査請求 有 請求項の数48 OL (全16頁)

(21)出願番号 特願2001-2614(P2001-2614)  
(22)出願日 平成13年1月10日(2001.1.10)  
(31)優先権主張番号 0 9 / 4 8 0 4 4 2  
(32)優先日 平成12年1月10日(2000.1.10)  
(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 390009531  
インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション  
INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION  
アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州  
アーモンク(番地なし)  
(74)代理人 100086243  
弁理士 坂口 博(外2名)

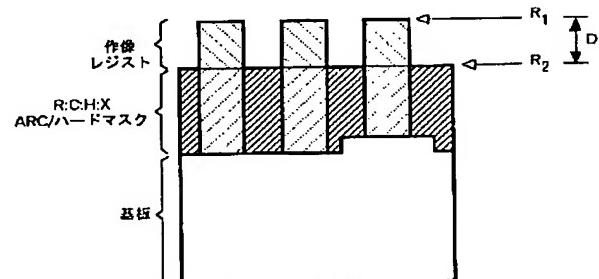
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リソグラフィ構造

(57)【要約】

【課題】 少なくとも1層が構造式R : C : H : X(RはS i、G e、B、S n、F e、T i、およびこれらの混合物からなる群から選択されたものであり、Xは存在しないか、またはO、N、S、Fからなる群から選択されたもの)を有する材料を含むR C H X層である複数の層、およびエネルギー活性材料の層を備えた、リソグラフィ構造、ならびにその製法および利用方法の提供。

【解決手段】 R C H X層は、蒸着により形成し、エネルギー活性材料をパターニングしてパターンを形成し、このパターンをR C H X層に転写する。R C H X層は、ハードマスク層、反射防止層、およびハードマスク/反射防止層として有用である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも1層が構造式R : C : H : X  
(RはSi、Ge、B、Sn、Fe、Ti、およびこれらの混合物からなる群から選択されたものであり、Xは存在しないか、またはO、N、S、Fからなる群から選択されたもの)を有する材料を含むRCX層である複数の層、およびエネルギー活性材料の層を備えた、リソグラフィ構造。

【請求項2】前記RCX層が、蒸着されたものである、請求項1に記載のリソグラフィ構造。

【請求項3】前記各層が、半導体、絶縁体、非金属導体、重合体、ガラス、金属、およびこれらの組み合わせからなる群から選択された基板上に付着されたものである、請求項1に記載のリソグラフィ構造。

【請求項4】前記RCX層が、ハードマスク層、反射防止層、およびハードマスク/反射防止複合層として機能する、請求項1に記載のリソグラフィ構造。

【請求項5】前記エネルギー活性層と前記RCX層の境界面における反射率が0.01未満である、請求項1に記載のリソグラフィ構造。

【請求項6】前記RCX層が、Si、Ge、SiGe、酸化物、窒化物、および金属からなる群から選択された材料にパターンを転写するハードマスクである、請求項1に記載のリソグラフィ構造。

【請求項7】前記RCX層が、248nm、193nm、157nm、126nm、および極端紫外線からなる群から選択された波長における反射防止コーティングである、請求項1に記載のリソグラフィ構造。

【請求項8】前記エネルギー活性材料が、248nm、193nm、157nm、126nm、および極端紫外線放射からなる群から選択された波長、ならびに電子線、イオンビーム、およびX線照射に感度を有する組成物から選択される、請求項1に記載のリソグラフィ構造。

【請求項9】前記RCX層の屈折率および吸光係数が、前記RCX層と前記基板との第1の境界面と、前記RCX層と前記エネルギー活性材料との第2の境界面における、前記エネルギー活性材料と基板の屈折率および吸光係数とほぼ一致するよう、精細に調整される、請求項3に記載のリソグラフィ構造。

【請求項10】前記RCX層が、約0から約95原子%のR、約0から約95原子%のC、約0から約50原子%のH、および約0から約70原子%のXを含む、請求項1に記載のリソグラフィ構造。

【請求項11】前記RCX層の厚みがほぼ均一であり、前記RCX層の厚みを通じて、光学的に不均一であり、屈折率および吸光係数が勾配を有する、請求項9に記載のリソグラフィ構造。

【請求項12】前記屈折率が、248nm、193nm、157nm、126nm、および極端紫外線の波長

において、約1.4から約2.6の間で調節可能である、請求項9に記載のリソグラフィ構造。

【請求項13】前記吸光係数が、248nm、193nm、157nm、126nm、および極端紫外線の波長において、約0.01から約0.78の間で調節可能である、請求項9に記載のリソグラフィ構造。

【請求項14】前記吸光係数が、248nm、193nm、157nm、126nm、および極端紫外線の波長において、さらに好ましくは約0.15から約0.6の間で調節可能である、請求項13に記載のリソグラフィ構造。

【請求項15】前記屈折率が、前記第1の境界面で前記基板の前記表面の屈折率とほぼ一致するように、約1.5に調節され、前記第2の境界面でそれが接触する前記エネルギー活性材料の屈折率とほぼ一致するように、約1.8に調節される、請求項9に記載のリソグラフィ構造。

【請求項16】前記吸光係数が、前記第1の境界面で前記基板の前記主表面の吸光係数とほぼ一致するように、約0.5に調節され、前記第2の境界面でそれが接触する前記エネルギー活性材料の吸光係数とほぼ一致するように、約0.1に調節される、請求項9に記載のリソグラフィ構造。

【請求項17】前記RCX層が、底部反射防止コーティングとして機能する、請求項1に記載のリソグラフィ構造。

【請求項18】前記エネルギー活性材料が、化学的に増幅されたレジストである、請求項1に記載のリソグラフィ構造。

30 【請求項19】前記RCX層が、酸素、フッ素、塩素、臭素、水素、およびこれらの混合物からなる群から選択された少なくとも1つの化学種を含有するプラズマ中の反応性イオンエッチングにより、パターン形成および除去可能である、請求項1に記載のリソグラフィ構造。

【請求項20】構造式R : C : H : Xを有する前記材料の光学的、化学的、および物理的特性が、与えられた照射への露出により著しい影響を受けない、請求項1に記載のリソグラフィ構造。

40 【請求項21】前記エネルギー活性材料の層の厚みが、500Åから6000Åの範囲である、請求項1に記載のリソグラフィ構造。

【請求項22】前記エネルギー活性材料の、前記RCX層に対するエッチ選択性が1:1より大きい、請求項1に記載のリソグラフィ構造。

【請求項23】前記RCX層の、前記基板に対するエッチ選択性が1:3より大きい、請求項3に記載のリソグラフィ構造。

【請求項24】前記RCX層の下に、1層の窒化物層もしくは1層の酸化物層またはその両方をさらに含む、

請求項1に記載のリソグラフィ構造。

【請求項25】前記RCHX層が、化学蒸着、高密度プラズマ、スパッタリング、イオンビーム、電子線、およびレーザ・アシスト技術からなる群から選択された放射アシスト技術により蒸着される、請求項2に記載のリソグラフィ構造。

【請求項26】前記リソグラフィ構造が、電子線リソグラフィ、イオンビーム・リソグラフィ、およびX線リソグラフィに使用される、請求項6に記載のリソグラフィ構造。

【請求項27】表面を有する基板と、

前記表面上に酸化物層と、

前記酸化物層上に窒化物層と、

前記窒化物層上に酸化物層と、

前記酸化物層上にRCHX層と、

前記RCHX層上に感エネルギー層を備え、

前記RCHX層が、構造式R:C:H:X(RはSi、Ge、B、Sn、Fe、Ti、およびこれらの混合物からなる群から選択されたものであり、Xは存在しないか、またはO、N、S、Fからなる群から選択されたもの)を有する材料、およびエネルギー活性材料の層を備えた、

リソグラフィ構造。

【請求項28】表面を有する基板と、

前記表面上に酸化物層と、

前記酸化物層上に窒化物層と、

前記窒化物層上にRCHX層と、

前記RCHX層上に感エネルギー層を備え、

前記RCHX層が、構造式R:C:H:X(RはSi、Ge、B、Sn、Fe、Ti、およびこれらの混合物からなる群から選択されたものであり、Xは存在しないか、またはO、N、S、Fからなる群から選択されたもの)を有する材料、およびエネルギー活性材料の層を備えた、

リソグラフィ構造。

【請求項29】表面を有する基板と、

前記表面上に酸化物層と、

前記酸化物層上にRCHX層と、

前記RCHX層上に感エネルギー層を備え、

前記RCHX層が、構造式R:C:H:X(RはSi、Ge、B、Sn、Fe、Ti、およびこれらの混合物からなる群から選択されたものであり、Xは存在しないか、またはO、N、S、Fからなる群から選択されたもの)を有する材料、およびエネルギー活性材料の層を備えた、リソグラフィ構造。

【請求項30】表面を有する基板と、

前記表面上にRCHX層と、

前記RCHX層上に感エネルギー層を備え、

前記RCHX層が、構造式R:C:H:X(RはSi、Ge、B、Sn、Fe、Ti、およびこれらの混合物か

らなる群から選択されたものであり、Xは存在しないか、またはO、N、S、Fからなる群から選択されたもの)を有する材料、およびエネルギー活性材料の層を備えた、リソグラフィ構造。

【請求項31】前記基板が、半導体、金属、非金属導体、セラミック、ガラス、および重合体基板からなる群から選択されたものである、請求項27、28、29または30のいずれか1つに記載のリソグラフィ構造。

【請求項32】前記リソグラフィ構造中に、パターンが形成された、請求項27、28、29または30のいずれか1つに記載のリソグラフィ構造。

【請求項33】基板の表面上に、少なくとも1層が構造式R:C:H:X(RはSi、Ge、B、Sn、Fe、Ti、およびこれらの混合物からなる群から選択されたものであり、Xは存在しないか、またはO、N、S、Fからなる群から選択されたもの)を有する材料を含むRCHX層である複数の層を付着させ、前記複数の層の最上層にエネルギー活性層を付着するステップを含む方法。

20 【請求項34】RCHX層が蒸着したものである、請求項33に記載の方法。

【請求項35】RCHX層が、化学蒸着、高密度プラズマ、スパッタリング、イオンビーム、電子線、およびレーザ・アシスト技術からなる群から選択された放射アシスト技術により蒸着される、請求項33に記載の方法。

【請求項36】RCHX層が、シラン、アルキルシラン、アリールシラン、ゲルマン、アルキルゲルマン、アリールゲルマン、環式ゲルマンからなる群から選択された少なくとも1つの種からなる前駆物質と、Si-O、Ge-O結合およびこれらの混合物を含有する前駆物質から、PECVDにより付着される、請求項35に記載の方法。

20 【請求項37】RCHX層を、酸素、酸化窒素、窒素、フッ素、いおう、および水素の少なくとも1つをさらに含む前駆物質混合物から付着させる、請求項35に記載の方法。

【請求項38】前駆物質がテトラメチルシランである、請求項36に記載の方法。

40 【請求項39】前駆物質がテトラメチルゲルマンである、請求項36に記載の方法。

【請求項40】前記複数の層中にパターンをエッチングするステップをさらに含む、請求項33に記載の方法。

【請求項41】前記パターンが、最初に前記エネルギー活性層中にパターンを形成した後、前記パターンを前記複数の層の残りの層に、前記エネルギー活性層の前記パターンをマスクとして使用して転写することにより形成する、請求項40に記載の方法。

【請求項42】前記RCHX層が、反射防止コーティング、ハードマスク、および反射防止コーティング/ハードマスク複合層として機能する、請求項33に記載の方

法。

【請求項43】前記ハードマスク／反射防止コーティングが、前記エネルギー活性層により被覆された底部層である、請求項33に記載の方法。

【請求項44】前記エネルギー活性層と前記底部ハードマスク／反射防止層との境界面における反射率が約0.01である、請求項33に記載の方法。

【請求項45】前記エネルギー活性層が、248nm、193nm、157nm、126nm、および極端紫外線放射ならびに電子線、X線、およびイオンビーム照射に感度を有する組成物からなる群から選択された材料を含む、請求項33に記載の方法。

【請求項46】前記RCX層が、248nm、193nm、157nm、126nm、および極端紫外線の放射に対して、屈折率が約1.4ないし約2.6であり、吸光係数が約0.01ないし約0.78である、請求項33に記載の方法。

【請求項47】前記RCX層の屈折率および吸光係数を、前記RCX材料層と前記基板との第1の境界面と、前記RCX層と前記エネルギー活性層との第2の境界面における、前記RCX層と基板の屈折率および吸光係数とほぼ一致するよう、精細に調整する、請求項33に記載の方法。

【請求項48】前記形成されたパターンを、酸素、フッ素、塩素、臭素、水素、およびこれらの混合物からなる群の少なくとも1つを含むプラズマ中での反応性イオンエッチングにより、前記RCX層中に転写する、請求項41に記載の方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、集積回路(I C)、特に複数の層を有する構造の製造に有用な構造および方法に関するものである。さらに具体的には、本発明は、高解像度のリソグラフィのための反射防止コーティング、ハードマスク、および複合反射防止コーティング／ハードマスクとして機能する材料を含有する、調整可能な、蒸着したシリコン、ゲルマニウム、ホウ素、スズ、鉄、またはチタン、およびこれらの混合物に関するものである。これらの材料およびその構造は、光学的リソグラフィ(248nm、193nm、157nm、126nm)、極端紫外線リソグラフィ(EUV)、電子線(e-beam)リソグラフィ、イオンビームおよびX線リソグラフィに適用することができる。

##### 【0002】

【従来の技術】半導体装置の生産で、コストと性能の競合を維持する必要性から、業界では装置の集積度を高め、同時に装置の幾何学的寸法を縮小し続けている。装置の小型化を容易にするために、新しいリソグラフィ材料、工程、および装置を考えられている。現在、248nmのリソグラフィが、200nm未満のフィーチャを

印刷するために研究が行われている。このために、開口数(NA)を高めた装置が出現しつつある。NAが高くなると解像度が改善されるが、レジストに投影される空中的像の焦点深度が浅くなる。焦点深度が浅くなるため、厚みを薄くしたレジストが必要になる。レジストの厚みが減少するにつれて、後続の乾式エッチングにより、下層の基板へ像を転写するためのマスクとしての効果が少なくなる。すなわち、全部ではなくてもほとんどのレジストが後続のパターン転写工程でエッチングにより失われる。現在の単層レジスト(SLR)が示すエッチ選択性に著しい改善がなければ、これらのシステムにより、高解像度のリソグラフィに必要なリソグラフィおよびエッチ特性を得ることができない。

【0003】単層レジスト・システムのもうひとつの問題点は、臨界寸法(CD)の制御である。紫外線(UV)および遠紫外線(DUV)波長における基板の反射は、単層レジストのCD制御を高度に制限する定在波効果とレジストのノッティングを生じることは良く知られている。ノッティングは基板の形状と、不均一な基板の反射により生じ、レジスト上の露出エネルギーが局部的に変化する原因となる。定在波は薄膜干渉(TFI)すなわちレジストの厚み全体での、光の強度の周期的変動である。このような光の変動は、レジストの平坦化により下層のトポグラフィ全体で厚みが異なるため導入される。薄膜干渉は、単層フォトレジスト工程のCD制御に主要な役割を果たし、光学的層のわずかな変化でも有効露出線量に大幅な変化を生じる。薄膜干渉効果については、T.ブルンナ(T. Brunner)、「レジスト・プロセスの光学的特性の最適化(Optimization of optical properties of resist processes)」、SPIE講演録、Vol. 1466, p. 297, 1991年に記載されており、その教示は本明細書に参照として添付されている。

【0004】薄膜干渉を減少させるために、底部反射防止層、すなわちBARC(Bottom anti-reflective coating)が、単層レジストに使用されている。しかし、これらの薄い吸収BARCは根本的な限界がある。これらの材料は通常スピン・コーティングにより塗布する。BARCとレジストの厚みは、反射を最少にするために目標の厚みで操作するのに必要な精度に制御することができない。レジストの厚みは、存在するトポグラフィによっても変動することがある。窒化シリコン、酸化シリコンなどの薄い下層の皮膜は、付着後に厚みが不均一になる傾向がある。薄いBARCは一般にこの薄い下層の皮膜を効果的に平坦化することができない。その結果、レジストへの露出エネルギーに変動を生じる。最近は化学機械研磨によりトポグラフィを減少させる傾向にあるが、それでもトポグラフィ上の皮膜の厚みに著しい変動が生じる。

【0005】プラズマ・エンハンス化学蒸着(PECVD)などにより付着させたBARCが現在検討されてい

る。本発明の発明者は、PECVDにより付着させた炭素ARCによる例を考案した。図1および図2は、BARC/単層レジスト法(図1)、および厚いRCHXハードマスク層の上面に、3400Å台の薄いレジストを塗布したRCHX ARC/ハードマスク法(図2)の振動する(swing)曲線の比較を示す。(振動する曲線は、反射率をレジストの厚みに対してプロットしたものである。振幅比(swing ratio)は、振動する曲線のピークと谷の変化と平均値の比である。) RCHXは、 $R : C : H : X$ の式で、RはSi、Ge、B、Sn、Fe、Ti、およびこれらの混合物からなる群から選択されたものであり、XはO、N、S、Fおよびこれらの混合物からなる群から選択されたものであり、Xの存在は任意である。図1および図2の結果は、2種類の基板、すなわちシリコンおよび $SiO_2$ のシミュレーションにより得られたものである。レジストの厚みの関数としての、248nmにおける反射率は、レジストと空気との境界面で測定した。単層レジストのシミュレートした構造(図1の実線)は、Si基板、248nmにおける $n = 1.9$ 、 $k = 0.42$ の、厚みが900Åの底部ARC、および248nmにおける $n = 1.8$ 、 $k = 0.02$ のフォトレジストを含む。底部ARCの光学定数はPECVD ARCの典型的な値である。図2は、 $n = 1.9$ 、 $k = 0.42$ の、厚みが900Åの底部ARCを使用することにより、シリコン基板上で約2%の振幅比が達成できることを示す。

【0006】同様に、シミュレートしたシリコンおよび $SiO_2$ 層上の2層構造を図2に示す。この構造は、Si基板、248nmにおける $n = 1.78$ 、 $k = 0.22$ の、厚みが4100ÅのRCHX ARCハードマスク層、および248nmにおける $n = 1.78$ 、 $k = 0.01$ の薄いDUVレジストを含む。Si基板上のARC-ハードマスク構造で、薄いARCを使用する工程と同様、4%未満の振幅比が得られた(図2の実線)。ARCが下層のトポグラフィに依存することを示すために、厚み500Åの $SiO_2$ をシリコン基板上に付着させた(図1および図2の点線)。図1で見られるように、単層レジスト構造は下層の基板の反射率とトポグラフィに非常に依存するのに対して、ハードマスク/薄いレジスト構造は、下層のトポグラフィの影響を受けなかった。直接CDの変動と解釈できる振幅比が約18%という反射率の大きい変動が、酸化物の下層を有するSLR構造に観察された(図1の点線)。この反射の変動は、CDの変動に直接対応し、レジストの厚みの関数として約18%であり、単層基板上であっても±10%の線幅管理基準を満たさない。反対に、ハードマスク/薄いレジスト構造には、反射率の変動はほとんど見られなかった(図2の点線)。シミュレートしたハードマスク/薄いレジスト構造については、下層の基板の反射率に無関係に、4%未満の振幅比が得られた。データの範囲

全体で、容易に±10%の線幅管理基準を満たす。したがって、光学的見地から、厚いARC/ハードマスク構造は、SLR構造より有利であると見られた。

【0007】SLR中の現像した0.25μm未満のフィーチャを、下層の酸化物、窒化物、またはポリシリコン層に転写するために、プラズマ・エッチングを使用する。パターンを下層の基板に転写する前に、まず薄膜干渉を減少させるのに使用するBARCを介して転写しなければならない。BARC開放のための典型的なエッチ・ガスは、 $N_2/O_2$ /フルオロカーボン・プラズマである。レジストとBARCの間のエッチ選択性は、良くても1:1である。厚みが900ÅのBARC層を想定すると、SLRの損失は900Åとなる。このように、BARC開孔(open)の間に著しいレジストの損失が生じる。

【0008】SLRとBARCを組み合わせたシステムを、後の下層のエッチングにマスクとして使用しなければならない。遅いエッチ速度、最少のプロファイルのひずみ(たとえばファセッティング)、およびレジスト表面の微細な荒れがほとんどないことが、マスクの材料に望ましい属性である。さらに、BARC開孔の間に、SLRは線条を発生させ、これが下層に転写されて「ホタテ貝の殻」のように見える。下層の酸化物、窒化物、またはSi材料のホタテ模様、すなわち微細な割れ目の発生は、たとえば接点の解像度の低下、装置の性能の劣化など、望ましくない影響の原因となり、拡散により電荷キャリアの易動性を低下させる。

【0009】最良のリソグラフィ特性を得るには、レジストを可能な限り薄くすることが望ましい。これにより、解像度が高くなり、特定の焦点深度での良好なプロセス・ウインドウが得られる。しかし、レジストを薄くすると、レジスト・パターンを下層の基板に転写するのに必要なエッチ特性が得られなくなる。BARC開放の間に、割れ目と荒れとともに、著しいレジストの損失が生じる。この問題は、開始時のレジストの厚みが小さいほど重大になる。このように、現在のBARCを有するSLRレジストでは、進歩したリソグラフィのための統合リソグラフィ/エッチングの解決が得られない。

【0010】単層レジストの限界を一部解決するため、2層レジスト、3層レジスト・システム、および上面作像(TSI)を含む薄膜作像技術が開発されてきた。2層構造では、耐エッチ性のためのSi機能性を含む薄いレジストを、BARCとして機能する露出波長での適当な吸収と、基板エッチングのための適当な耐エッチ性を有する厚い重合体層の上面にコーティングする。しかし厚いレジストと下層の積層のため、この技術は、各転写に対して大きな利点を提供する。しかし、作像レジスト構造にSiを取り込むことは非常に困難で、解像度を限定し、このようなレジスト・システムの性能が低下することがある。これらの薄膜作像技術はすべて、現在の單

層レジスト・プロセスより複雑で高価である。

【0011】優秀なリソグラフィ性能が得られ、下層の基板への効果的なパターン転写を可能にする適切な耐エッチ性が得られる、薄いレジスト・プロセスを開発することが望ましい。このために、現在の有機B A R Cよりレジストに対するエッチ選択性が良好な、改善されたB A R Cが必要である。このB A R Cは、(1) 適切な波長に適したA R Cとして機能する適切な光学特性を有し、(2) レジストに対して良好なエッチ選択性(1:1を超える)が得られ、(3) レジストの全体的なリソグラフィ性能を制限する残渣、フッティング、アンダーカットを含むレジストとの相互作用のないことが必要である。また、B A R Cは下層の酸化物、窒化物、およびS iのエッチングに適したハードマスク材料として機能することも望ましい。

【0012】本明細書では、蒸着したシリコン、ゲルマニウム、ホウ素、スズ、鉄、およびチタンを含有する材料の上面に塗布するレジストを含む、改良されたレジスト・プロセスを開示する。これらの材料は、(1) 与えられた波長でB A R Cとして機能する適切な光学特性を有し、(2) 酸窒化シリコンB A R Cのように残渣、フッティング、アンダーカットを形成する、レジストとマイナスに相互作用することなく、(3) 従来のB A R Cと比較してエッチ選択性が改良され、これにより従来のB A R Cより薄いレジストの使用が可能で、(4) 酸化物／窒化物へのエッチ選択性が優秀で、B A R Cがハードマスクとしても機能する。

#### 【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、改良されたレジスト構造を提供することにある。

【0014】本発明の他の目的は、複数の層から形成される、改良されたレジスト構造を提供することにある。

【0015】本発明の他の目的は、底部層が調整可能な層である、複数の層を有するレジスト構造を提供することにある。

【0016】本発明の他の目的は、底部層が、光学特性と化学的組成が調整可能な、複数の層を有するレジスト構造を提供することにある。

【0017】本発明の他の目的は、底部層が、実質的にレジスト層と相互作用のない、複数の層を有するレジスト構造を提供することにある。

【0018】本発明の他の目的は、蒸着による底部平坦化層の形成を提案することにある。蒸着した皮膜は、2層および3層レジスト構造に一般に使用されるスピンドーティングした重合体皮膜と比較して、光学的純度と調整可能性が大幅に増大している。

【0019】本発明の他の目的は、底部層が化学的に拡大した実質的にレジスト層と相互作用のない、複数の層を有するレジスト構造を提供することにある。

#### 【0020】本発明の他の目的は、蒸着したR C H X皮

膜の上面のレジストからなるレジスト構造を提供することにある。式で、RはS i、G e、B、S n、F e、T i、およびこれらの混合物からなる群から選択されたものであり、XはO、N、S、Fおよびこれらの元素の混合物からなる群から選択されたものであり、Xの存在は任意である。

【0021】本発明の他の目的は、蒸着したR C H X皮膜の上面のレジストからなるレジスト構造を提供することにある。この皮膜は、(1) 適切な波長に適したB A R Cとして機能する適切な光学特性を有し、(2) 残渣、フッティング(footing)、アンダーカットを含むレジストとの相互作用がなく、(3) レジストに対して良好なエッチ選択性を有する。

【0022】本発明の他の目的は、蒸着したR C H X皮膜の上面のレジストからなるレジスト構造を提供することにある。この皮膜は、(1) 適切な波長に適したB A R Cとして機能する適切な光学特性を有し、(2) 残渣、フッティング、アンダーカットを含むレジストとの相互作用がなく、(3) レジストに対して良好なエッチ選択性を有し、(4) 下層の酸化物、窒化物、およびS i層に対する良好なエッチ選択性を有する。

【0023】本発明の他の目的は、光学的リソグラフィ(248 nm、193 nm、157 nm、126 nm)、極端紫外線リソグラフィ(EUV)、電子線(e-beam)リソグラフィ、イオンビーム・リソグラフィ、およびX線リソグラフィに適用できる、蒸着したR C H X皮膜の上面のレジストからなるレジスト構造を提供することにある。

【0024】本発明の他の目的は、各種の作像波長(248、193、157、126 nm、および極端紫外線)でA R Cとして機能するのに必要な光学特性を有する、R C H X皮膜を付着させる方法を提供することにある。式で、RはS i、G e、B、S n、F e、T i、およびこれらの元素の混合物からなる群から選択されたものであり、XはO、N、S、Fおよびこれらの元素の混合物からなる群から選択されたものであり、Xの存在は任意である。これらの皮膜の光学特性、すなわち屈折率(n)および吸光係数(k)を、付着工程における制御された変更により調整することができる。

【0025】本発明の他の目的は、(1) 適切な波長に適したB A R Cとして機能する適切な光学特性を有し、(2) 残渣、フッティング、アンダーカットを含むレジストとの相互作用がなく、(3) レジストに対して良好なエッチ選択性を有する、R C H X皮膜を付着させる方法を提供することにある。式で、RはS i、G e、B、S n、F e、T i、およびこれらの元素の混合物からなる群から選択されたものであり、XはO、N、S、Fおよびこれらの元素の混合物からなる群から選択されたものであり、Xの存在は任意である。

【0026】本発明の他の目的は、(1) 適切な波長に

適したBARCとして機能する適切な光学特性を有し、(2)残渣、フッティング、アンダーカットを含むレジストとの相互作用がなく、(3)レジストに対して良好なエッチ選択性を有し、(4)下層の酸化物、窒化物、およびSi層に対する良好なエッチ選択性を有する、RCX皮膜を付着させる方法を提供することにある。式で、RはSi、Ge、B、Sn、Fe、Ti、およびこれらの元素の混合物からなる群から選択されたものであり、XはO、N、S、Fおよびこれらの元素の混合物からなる群から選択されたものであり、Xの存在は任意である。

【0027】本発明の他の目的は、トリメチルシラン(3MS)、テトラメチルシラン(TMS)、テトラメチルシクロテトラシロキサン、またはオクタメチルシクロテトラシロキサンなどのメチルシラン類を使用するプラズマ・エンハンス化学蒸着(PECVD)により付着を行うことにある。

【0028】本発明の他の目的は、テトラメチルゲルマン(TMG)などのメチルゲルマン類を使用するプラズマ・エンハンス化学蒸着(PECVD)により付着を行うことにある。

【0029】本発明の他の目的は、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>Oなどの酸素を含有する前駆物質、NH<sub>3</sub>などの窒素を含有する前駆物質、C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>などのフッ素を含有する前駆物質、またはこれらの前駆物質の混合物とともに、メチルシラン類とメチルゲルマン類の混合物を使用するプラズマ・エンハンス化学蒸着(PECVD)により付着を行うことにある。

【0030】本発明の他の目的は、後の下層の酸化物、窒化物、またはSi基板への乾式エッチングによる像の転写で、ハードマスクとして使用することができるRCX皮膜を蒸着により付着させる方法を提供することにある。

【0031】本発明の目的は、RCX ARC—ハードマスクの光学的特性、化学的特性、および物理的特性が、適切に調整された付着工程により制御される、複数の相を有するレジスト構造を提供することにある。

【0032】本発明の目的は、光学的特性、化学的特性、および物理的特性が、与えられた照射により著しく影響されない、R:C:H:Xハードマスク材料を提供することにある。

### 【0033】

【課題を解決するための手段】本発明の広い態様は、蒸着したRCX皮膜の上面にレジストを有するレジスト構造である。式で、RはSi、Ge、B、Sn、Fe、Ti、およびこれらの元素の混合物からなる群から選択されたものであり、XはO、N、S、Fおよびこれらの元素の混合物からなる群から選択されたものであり、Xの存在は任意である。

### 【0034】本発明の広い態様は、RCX皮膜の光学

的および化学的特性を、(1)適切な波長(248、193、157、126nm、および極端紫外線)に適したARCとして機能する適切な光学特性を有し、(2)残渣、フッティング、アンダーカットを含むレジストとのマイナスの相互作用がなく、(3)レジストに対して良好なエッチ選択性を有するように調整した、蒸着したRCX皮膜の上面にレジストを有するレジスト構造である。式で、RはSi、Ge、B、Sn、Fe、Ti、およびこれらの元素の混合物からなる群から選択されたものであり、XはO、N、S、Fおよびこれらの元素の混合物からなる群から選択されたものであり、皮膜中のXの存在は任意である。

【0035】本発明の広い態様は、RCX皮膜の光学的および化学的特性を、(1)適切な波長(248、193、157、126nm、および極端紫外線)に適したARCとして機能する適切な光学特性を有し、(2)残渣、フッティング、アンダーカットを含むレジストとのマイナスの相互作用がなく、(3)レジストに対して良好なエッチ選択性を有し、(4)ハードマスクとして機能するように下層の酸化物、窒化物、およびSi層に対する良好なエッチ選択性を有するように調整した、蒸着したRCX皮膜の上面にレジストを有するレジスト構造である。式で、RはSi、Ge、B、Sn、Fe、Ti、およびこれらの元素の混合物からなる群から選択されたものであり、XはO、N、S、Fおよびこれらの元素の混合物からなる群から選択されたものであり、皮膜中のXの存在は任意である。

【0036】本発明の他のさらに特定の態様は、RCX皮膜を付着させる方法である。式で、RはSi、Ge、B、Sn、Fe、Ti、およびこれらの元素の混合物からなる群から選択されたものであり、XはO、N、S、Fおよびこれらの元素の混合物からなる群から選択されたものである。これらの皮膜の光学的、化学的、および物理的特性は、付着工程における制御された変更により容易に調整することができる。ここで形成された皮膜は、248、193、157、126nm、および極端紫外線の放射でARCとして機能するように、個々に調整された屈折率nおよび吸光係数kを有する。

【0037】本発明の他のさらに特定の態様は、248、193、157、126nm、および極端紫外線の放射で、個々に調整された屈折率nおよび吸光係数kを有するRCX皮膜を付着させる方法である。さらに具体的には、248、193、および157nmにおいて、屈折率nを約1.5～2.2に、吸光係数kを約0.01～0.5に調整することができる。

### 【0038】

【発明の実施の形態】代表的なレジスト構造は、反射防止コーティングARC上面のレジストで構成される。このレジストを露光・現像後、像をARCを介して、次に下層の酸化物、窒化物、またはシリコン層を介して転写

する。最新のリソグラフィ法では、レジストの厚みは通常 $5000\text{ \AA}$ のオーダーである。ARCが開孔されている間は、レジストとARCとのエッチ選択性は最高でも1:1であるため、かなりのレジストが失われる。最少フィーチャの寸法が減少を続いているため、レジストを薄くして、解像度を高めるとともに、工程の許容範囲（露出および焦点の対応度）を改善することが望ましい。しかし、レジストを $5000\text{ \AA}$ 未満に薄くすると、エッチングの問題を生じる。すなわち、後の酸化物、窒化物、またはSi層への転写エッチングのエッチマスクとして、レジストが十分機能しなくなるためである。この問題に加えて、ARCが開孔されている間は、かなりのレジストが失われるという事実がある。この問題を解決するため、本発明の発明者は、本明細書で改善された蒸着ARC上面のレジストで構成される、改善されたレジスト構造を開示する。このARCは、レジストに対するエッチ選択性が大幅に改善され(>1:1)、酸窒化シリコンARCの性質のように、フッティング、アンダーカット、または残渣を生じるようなマイナスの意味で、レジストとの相互作用を生じることはない。蒸着したARCの光学的特性に加えて、付着工程を変化させることにより調整が可能である。さらに、被膜の厚みの中で調整が可能で、これにより勾配のあるARCを形成することができる。最後に、蒸着ARCは、酸化物、窒化物、およびSiへのエッチングによる転写に関して、酸化物、窒化物、およびSiに対するエッチ選択性が良好であるため、ハードマスクとしても機能する。レジストに対するエッチ選択性の改善により、レジストを $500\text{ \AA}$ 未満に薄くすることができるようになった。また、蒸着した材料を、複合ARC-ハードマスクとして機能させることも可能である。

【0039】本発明の実施に有用な材料は、R:C:H:Xの組成を有し、この式で、RはSi、Ge、B、Sn、Fe、Ti、およびこれらの元素の混合物から選択され、XはO、N、S、F、およびこれらの元素の混合物から選択されるが、Xの存在は任意である。

【0040】レジスト/RCX構造を図3に示す。図4は勾配を持たせた、または調整可能な層を有するRCXレジスト構造を示す概略図である。この場合、RCX皮膜の光学特性は、皮膜の厚みの中で調整される。層状のARC-ハードマスク構造は、工程のパラメータと前駆物質の組成のいずれかまたは両方を調節することにより、適切なSi、Ge、B、Sn、Fe、およびTi前駆物質を使用する蒸着方法により形成される。Si:C:H:X皮膜の場合、これらは窒素、酸素、およびフッ素を含有する前駆物質のいずれかまたは複数を添加した、または添加しないメチルシランから付着させる。

【0041】Rの好ましい原子%範囲は、好ましくは95原子%以下、より好ましくは0.5~95原子%、最

も好ましくは1~60原子%、最も高度に好ましくは5~50原子%である。

【0042】Cの好ましい原子%範囲は、好ましくは95原子%以下、より好ましくは0.5~95原子%、最も好ましくは1~60原子%、最も高度に好ましくは5~50原子%である。

【0043】Hの好ましい原子%範囲は、好ましくは50原子%以下、より好ましくは0.5~50原子%、最も好ましくは1~40原子%、最も高度に好ましくは5~30原子%である。

【0044】XとしてOを含む場合、Oの好ましい原子%範囲は、好ましくは70原子%以下、より好ましくは0.5~70原子%、最も好ましくは1~40原子%、最も高度に好ましくは5~30原子%である。

【0045】本発明により形成したRCX皮膜は、基板および作像レジストの光学特性に一致するよう、皮膜の厚みに沿って任意に勾配を付けることができるよう屈折率および吸光係数を調整することができる。本発明により形成した皮膜のDUVにおける光学特性とリソグラフィ特性は、酸化物型の材料(TEOS、BSG)および窒化物型の材料(H.C.リー(H.C. Lee)、J. Vac. Sci. Technol., Vol. 16, No. 5, p. 2763, 1998およびJ.F.レンベツキー(J.F. Rembetski)、Solid State Technol., Vol. 38, No. 3, p. 67, 1995)など、他のハードマスク材料により得られたものよりもはるかに優れている。このように、本発明の厚い平坦化ARC-ハードマスクR:C:H:X材料でコーティングしたSi基板は、248、193、および157nmにおける薄膜妨害および基板反射率を劇的に減少させ、したがってCD制御を改善する。このSi:C:H:X材料は、Y0998245Pとして1998年6月29日に米国で出願されたA.グリル(A. Grill)等の「HYDROGENATED OXIDIZED SILICON CARBON MATERIAL」(米国出願番号09/107567)に記載されており、その教示は本明細書に参照として添付されている。

【0046】本発明の皮膜は、プラズマ・エンハンス化学蒸着(PEDCVD)法により付着させることができる。ひとつの方法では、PEDCVD法は平行電極反応器中で行われ、基板は電極のひとつ之上に置かれる。下記の実施形態では、基板は平行電極PEDCVD反応器中の電力を供給した電極の上に置かれ、したがって負のバイアスを得る。

【0047】下記は、実施形態の制限されない例を示すリストである。第1の実施形態では、SiCH皮膜を下記の条件で付着させる。

前駆物質：流速 $10\text{ sccm}$ のテトラメチルシラン  
反応器圧力：200ミリトル

基板温度：60°C

基板バイアス：-200V

【0048】第2の実施形態では、SiCOH皮膜を下記の条件で付着させる。

前駆物質：流速10 sccmのテトラメチルシランに、

流速2 sccmの酸素を混入

反応器圧力：200ミリトル

基板温度：180°C

基板バイアス：-200V

【0049】第3の実施形態では、SiCH皮膜を下記の条件で付着させる。

前駆物質：流速10 sccmのトリメチルシラン

反応器圧力：200ミリトル

基板温度：60°C

基板バイアス：-200V

【0050】第4の実施形態では、SiCOH皮膜を下記の条件で付着させる。

前駆物質：流速10 sccmのトリメチルシランに、流速2 sccmの酸素を混入

反応器圧力：200ミリトル

基板温度：60°C

基板バイアス：-200V

【0051】第5の実施形態では、SiCOH皮膜を下記の条件で付着させる。

前駆物質：流速30 sccmの、アルゴンをキャリア・ガスとしたテトラメチルテトラシロキサン

反応器圧力：250ミリトル

基板温度：60°C

基板バイアス：-150V

【0052】第6の実施形態では、SiCOH皮膜を下記の条件で付着させる。

前駆物質：流速30 sccmの、アルゴンをキャリア・ガスとしたテトラメチルテトラシロキサン

反応器圧力：250ミリトル

基板温度：180°C

基板バイアス：-200V

【0053】第7の実施形態では、SiCOH皮膜を下記の条件で付着させる。

前駆物質：流速30 sccmの、アルゴンをキャリア・ガスとしたテトラメチルテトラシロキサン

反応器圧力：200ミリトル

基板温度：180°C

基板バイアス：-200V

【0054】第8の実施形態では、GeCH皮膜を下記の条件で付着させる。

前駆物質：流速30 sccmの、アルゴンをキャリア・ガスとしたテトラメチルゲルマン

反応器圧力：50ミリトル

基板温度：180°C

基板バイアス：-250V

【0055】第9の実施形態では、GeCH皮膜を下記の条件で付着させる。

前駆物質：流速30 sccmの、アルゴンをキャリア・

ガスとしたテトラメチルゲルマン

反応器圧力：100ミリトル

基板温度：60°C

基板バイアス：-50V

【0056】第10の実施形態では、GeCHO皮膜を下記の条件で付着させる。

前駆物質：流速15 sccmのテトラメチルゲルマンに、流速2 sccmの酸素を混入

反応器圧力：200ミリトル

基板温度：60°C

基板バイアス：-50V

【0057】R: C: O: X皮膜は、平行電極PECVD反応器の接地電極に基板を置いて付着させることもできる。この場合、条件は上述の例に記載したものと類似であるが、基板温度を400°Cまでとし、適切に選択した条件の高密度プラズマ型反応器を使用する。

【0058】バイアス電圧、ガスの流量、圧力、付着温度などの工程パラメータを変更することにより、皮膜の光学特性を変化させることができることに注目されたい。さらに、出発前駆物質の組成とともに、酸素、窒素、またはフッ素を含有する前駆物質の導入により、これらの皮膜の調整を行うことができる。本明細書では、皮膜の光学的定数を、屈折率nおよび吸光係数kと定義する。一般に、ARC-ハードマスクおよびレジスト系は、ARC-ハードマスク層の最適な光学的パラメータ（nおよびk値）とともに、最適な厚みを得るために調製することができる。このためには、ARC-ハードマスクとレジストの境界面における最小反射率を計算するため、皮膜構造全体の光学的定数に関する知識が必要である。計算は、E. ヘクト（E. Hecht）、A. ザジャック（A. Zajac）共著、1979年ウィリー（Wiley）刊、p. 312～313など、標準的な教科書に説明されているフレネル係数を用いたアルゴリズムに基づいて行う。本発明の方法により調製したRCHX皮膜の好ましい光学的定数は、248、193、157、126 nm、および極端紫外線放射の波長で約n=1.4ないし n=2.6、k=0.01ないし k=0.78の範囲である。最適なARC-ハードマスクの厚みは皮膜の吸収に依存して350ないし50,000 Åの間で変化する。さらに一般的には、kの値は、振幅比を10分の1に縮小した場合、DUVで0.15と0.6の間であった。屈折率nは1.5と2.3の間で変動する。

【表1】

17

皮膜の組成	$n_{248nm}$	$k_{248nm}$	$n_{193nm}$	$k_{193nm}$
Si:C:O:H	1.936	0.104	2.005	0.332
Si:C:O:H	1.725	0.158	1.670	0.189
Si:C:H	1.793	0.081	1.853	0.288
Si:C:H	1.993	0.212	1.926	0.536
Si:C:H	1.958	0.456	2.004	0.646
Si:C:H	2.261	0.323	2.236	0.512
Si:C:O:H	1.847	0.186	1.750	0.456
Si:C:O:H	1.987	0.217	1.936	0.316
Si:C:H	2.056	0.567	2.133	0.785
Ge:C:H	2.532	0.562	2.452	0.571
Ge:C:H	1.816	0.233	1.734	0.519
Ge:C:H:O	1.658	0.005	1.895	0.101

18

【0059】ARC／ハードマスク層としても使用可能な上述の窒化シリコンおよび酸窒化シリコン(SiON)材料の根本的な欠点は、レジストの解像度を著しく阻害するレジスト・ポイズニングが激しいことである

(Y. トルイエ(Y. Trouiller)、Microelectron. Eng., Vol. 46, No. 1~4, 1998年, p. 47~50)。レジストのポイズニングを防止するために各種の表面処理を行うことができるが、表面処理後のSiON皮膜の光学特性が変化することや、制御性が悪いことなどの欠点がある。RCX皮膜はレジストとの相互作用がなく、ARC層としてRCX皮膜を使用することにより、125nmまでの良好な解像度が得られる。さらに、窒化シリコンおよび酸窒化シリコンは、通常フルオロカーボンと酸素との混合物でエッティングされ、フォトレジストに対するこれらのエッチ選択性は約1である(佐藤他、J. Vac. Sci. Technol. B., 16(3), 1998年, p. 1038~42)。付着させたポリシランの場合と比較すると、過剰なフォトレジストの損失となり、フォトレジストのプロファイルの劣化が後のエッティング工程に影響する。さらに、窒化シリコンおよび酸窒化シリコンは、パッド窒化物基板のパターン形成には、組成が類似しているため使用できない。

【0060】RCX皮膜は、従来の遠紫外線フォトレジストに対して良好なエッチ選択性を有する。レジストに対するRCX皮膜のエッチ選択性が1.5~4:1であることは、高密度プラズマ・エッチャに関連して、ハロゲンまたはフルオロカーボンのいずれかまたは両方を主体とするガスを用いて得られた。これは、従来のARC開孔エッティングに見られるフォトレジストの過剰の損失を防止し、薄いレジストの工程が可能になる。

【0061】RCX皮膜はまた、酸化シリコンおよび窒化シリコンのエッティングに使用するフルオロカーボン・プラズマに対する耐エッティング性に優れている。RCX皮膜と酸化シリコンについて測定したプランケット・エッティング速度は、それぞれ約7および約13のエッチ選択性を示す。RCX皮膜と窒化シリコンについて測定したプランケット・エッティング速度は、4を超える

エッチ選択性を示す。このことは、RCX材料が後の酸化シリコンおよび窒化シリコンのエッティングに優れたハードマスク特性を有することを示唆する。

【0062】本発明のRCX皮膜の光学的、化学的、および物理的特性は、与えられた照射への露出によって著しい影響を受けない。特に、248~126nmの照射で、著しい結合の分裂も、皮膜組成中の酸素の取り込みも見られない。

【0063】下記の実施例は、本発明の範囲を説明するためのものである。これらの実施例は説明の目的のみに示すものであって、本発明の実施はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0064】実施例1

下記の実施例は、ARC／ハードマスク層に使用するRCX皮膜の最適な光学定数と厚みを得るために計算を説明するためのものである。パラメータは、ARCとレジストの境界面における反射を減少させるために最適化された。計算は、E. ヘクト(E. Hecht)、A. ザジャック(A. Zajac)共著、「光学」、1979年ウイリー(Wiley)刊、p. 312~313など、標準的な教科書に説明されているフレネル係数を用いたアルゴリズムに基づいて行った。これらのシミュレーションは、多くの異なる構造に拡張することが可能で、これらは下記の実施例に限定されるものではない。この実施例でシミュレートされる構造は、Si基板、RCX ARC－ハードマスク層、およびフォトレジストを含む。検討中の40パラメータは、ARC－ハードマスク層の光学定数nおよびkと、皮膜の厚みdである。作像レジストも屈折率、吸光係数k、および皮膜の厚みは固定され、248nmでのn=1.78、k=0.018である。図9は、248nmでのARCとレジストの境界面における反射率を、k=0.25の固定値を使用して、異なる屈折率(n)に対するARCの厚みの関数として示す。シミュレートした構造は、Si基板、ARC－ハードマスク層、およびフォトレジストを含む。これらのシミュレーションは、屈折率の関数としての反射率に著しい変動がないことを示す。たとえば、厚みが3000Åで、2

48 nmでの屈折率が  $1.65 < n < 2.0$  である R C H X A R C ハードマスク皮膜を選択した場合、著しい反射率の減少（約 0.01）が達成された。図 10 は、248 nm での A R C とレジストの境界面における反射率を、A R C 皮膜の  $k$  は変化するが、 $n$  は 1.75 に固定された場合について A R C の厚さの関数として示す。シミュレートした層の構造は上述のものと類似である。この場合、吸光係数を増大することにより反射率が高くなり、反射率への影響は、吸光係数のほうが屈折率より強い。

【0065】 $k$  値が約 0.2 またはこれよりわずかに低い A R C 材料が望ましい。R : C : H : X A R C ハードマスク材料の最適な光学特性は、248 nm での屈折率が 1.65 ~ 2.0、吸光係数が約 0.18 ~ 約 0.22 の範囲である。このように、厚みが 3000 Å 以上の A R C ハードマスクを使用することにより、A R C とレジストの境界面における反射率の著しい減少（0.01 未満）を達成することができる。

#### 【0066】実施例 2

下記の実施例は、A R C ハードマスク材料の光学定数  $n$  および  $k$  の測定方法を示す。この測定法は、各種の工程に利用することが可能で、上述の 2 実施例に限定されるものではない。

【0067】これらの光学定数は、米国カリフォルニア州サンタクララの  $n$  &  $k$  テクノロジー社 ( $n$  &  $k$  Technology) 製造の  $n$  &  $k$  アナライザを用いて測定した。この計器の説明および操作は、米国特許第 4905170 号明細書（1990 年）に記載されており、その教示は本明細書に参照として添付されている。これらは、広帯域分光光度測定、およびフォロウヒ (Forouhi) とブルーマ (Bloember) が誘導した光学定数の式（フィジカル・レビュー・ブルティン (Phys. Rev. B) 38, p. 1865 ~ 1874, 1988 年）に基づく方法を使用する。彼らの分析は、広範囲の半導体および誘電体皮膜に適用可能で、遠紫外線～近赤外線の範囲で有効な屈折率  $n$  および吸光係数  $k$  の物理的モデルに基づくものである。どのような材料の  $n(\lambda)$  および  $k(\lambda)$  ( $\lambda$  は波長) スペクトルも、直接測定することはできず、反射率測定値  $R(\lambda)$  のデコンボリューションにより決定する。この測定可能な量は、皮膜の厚み、皮膜と基板の光学定数に依存する。この「 $n$  &  $k$  法」は、反射率測定を容易にする正確、高速、非破壊方法である。反射率の理論値と計算値を比較するため、アルゴリズムを作製することができる。この皮膜の厚みの比較から、 $n(\lambda)$  および  $k(\lambda)$  スペクトルを決定することができる。

【0068】図 11 (a) は、R : C : H : X 材料の  $n$  &  $k$  アナライザにより測定した反射率スペクトル (900 ~ 1900 nm) を示す。対応する  $n$  と  $k$  の値は、図 11 (b) にプロットされている。分析した皮膜の厚みは約 1500 Å である。

【0069】これらの特定の実施例では、248 nm で  $n$  は約 1.84 から約 1.85 に、 $k$  は約 0.15 から約 0.22 に変動し、実施例 1 の反射率分析と適合する。

#### 【0070】実施例 3

この実施例では、A R C とレジストの境界面での反射率を著しく減少させるための、多層（勾配）R C H X 皮膜を形成する方法を説明する。R C H X ハードマスク層の光学特性を調整することにより、振幅比が非常に低いより広いプロセス・ウインドウが得られる。多層ハードマスク構造（図 4）で、屈折率（ $n$ ）と吸光係数（ $k$ ）はハードマスク層の厚み全体で隣接の層と一致させるために勾配を持たせる。ハードマスク層の  $n$  と  $k$  が完全に隣接の層と一致すれば、ハードマスクとレジストの境界面で反射は生じないはずである。R C H X 皮膜の勾配を持たせた光学定数は、前駆物質の組成および付着条件を変化させるとともに、上述の実施形態で記載した各種の添加物で皮膜をドーピングすることにより達成された。表 1 に、各種の R : C : H : X 材料の光学定数を示す。R

20 C H X 皮膜の 248 nm において屈折率は約 1.6 から約 2.3 の間で変化し、吸光係数は約 0.01 から約 0.5 の間で変化し、それによって多層（勾配）A R C / ハードマスク構造が可能になる。

【0071】発明者は、この実施例は、多層（勾配）A R C / ハードマスク構造によりパターン形成するのに現在使用している従来の単層 A R C に匹敵すると考える。この実施例では、まず第 7 の実施形態で記載した処理条件を使用して、 $n = 2.1$ 、 $k = 0.5$  の、厚みが 3000 Å の皮膜を S i 基板上に付着させた後、第 3 の実施形態で記載した処理条件を使用して、 $n = 1.9$ 、 $k = 0.25$  の、厚みが 200 Å の皮膜を付着させた。図 12 は、248 nm において  $n = 1.75$ 、 $k = 0.21$  の単層 R C H X 皮膜の、A R C とレジストの境界面における反射率（図 12 の実線）と、上記の  $n$  および  $k$  値を有する勾配（多層）R C H X 皮膜の反射率（図 12 の点線）を示す。調整可能な（多層）ハードマスクを使用する工程により、著しい反射率の減少（約 0.001）と、ハードマスクの厚みに対する不感性が達成される。248 nm における S i の反射率が約 0.7 であるため、振幅の減少

#### 【数 1】

$$\alpha \sqrt{0.7 / 0.001} = 26$$

が得られる。さらに、多層（勾配）A R C / ハードマスク構造を使用することにより、A R C の厚みからの完全な独立性が達成される。

#### 【0072】実施例 4

下記の実施例は、進歩したレジスト法の A R C ハードマスク層としての R C H X 皮膜の性能を示すためのもの

である。下記の実施例はまた、R : C : H : X蒸着したARC-ハードマスク材料を使用した0.2 μm以下の装置フィーチャの形成を示すためのものである。上述の実施形態で述べたように、RCHX被膜を8"(20cm)のウェーハに付着させた。前記のDUVレジストをRCHX皮膜の上面にスピンドルコートィングし、塗布後のベーキングを行った。次にレジストをASMマイクロステッパーを使用して約4.8 mJ/cm<sup>2</sup>の線量で24.8 nmの放射に露出し、露出後のベーキングを行った。次にレジストをLDD26Wシップレイ(Shipley)現像装置で現像した。図13は、PECVD付着させたテトラメチルシリラン皮膜上の、150nmL/S現像したDUVレジストのプロファイルの断面SEM像で、レジストとRCHX皮膜の境界面に残渣がないことを示す。DUVレジストの厚みは約3400Åであり、RCHX(TMS)皮膜の厚みは約2400Åである。

#### 【0073】実施例5

この実施例では、プラズマ・エッチングを用いて、従来の遠UVフォトレジスト・マスクによりR : C : H : X材料をパターンニングする能力を示す。図14で見られるように、優秀な異方性と、フォトレジストに対して1.2の適切な選択性を有する厚みが240nmのRCHX皮膜における150nmのライン・アンド・スペースのフィーチャを描く高密度プラズマ・エッチャ中でハロゲンまたはフルオロカーボンを主体とするガスを使用した。フォトレジストに関して4を超えるプランケット・エッチ選択性が、侵略性の低いプラズマ・エッチングにより観察された。

【0074】最小エッチ・バイアスで得られる垂直プロファイルと、酸化シリコン、窒化シリコンなどの一般的な基板材料(実施例6で述べるような)に対する優秀な耐エッチング性により、R : C : H : X材料がハードマスクの優秀な候補である。

#### 【0075】実施例6

この実施例は、酸化シリコンおよび窒化シリコンのエッチングに使用するフルオロカーボン・プラズマに対するR : C : H : X材料の優秀な耐エッチング性を示す。図15に要約した2つの異なるプラズマ・ガスに対するRCHX皮膜と酸化シリコンについて測定したプランケット・エッチ速度は、それぞれ約7および約1.3のエッチ選択性を示す。RCHX皮膜と窒化シリコンについて測定し図16に示したプランケット・エッチ速度は、4を超えるエッチ選択性を示す。このデータは、R : C : H : X材料が後のエッチングに対して優秀なハードマスク特性を有することを示唆する。

#### 【0076】実施例7

下記の実施例では、1つの材料と1つの工程を不要にする、付着させたRCHX皮膜を使用する統合スキームを説明する。この場合のRCHX皮膜はBARCおよび酸化物ハードマスク層の代わりとなり、後の窒化物のエッ

チング工程でのARCとハードマスクを兼ねた役割を果たす。フォトレジスト・パターンは、高密度プラズマ・エッチャでCl<sub>2</sub>ガスを使用して、付着させたRCHX皮膜に再現性良く転写される。これは、エッチングの選択性で高度に異方性の特質により可能となる(図14)。プランケットRCHX皮膜のフォトレジストへの選択性が約2であることは、従来のBARCのフォトレジストへの選択性の約1より優れている。このことは、従来の工程と比較して、より多くのフォトレジストが不变のまま次のエッチング工程へ行くことを意味する。次にパターンは、フルオロカーボンを主成分とするプラズマにより窒化物に転写される。これは窒化物と付着されたRCHX皮膜との選択性が十分高いためである。工程全体の順序を図17に要約する。

#### 【0077】実施例8

この実施例は、付着されたRCHX皮膜を、従来の積層の底部ARCの代わりに使用することを示す。工程の流れは、図18に要約されている。フォトレジスト・パターンを、Cl<sub>2</sub>プラズマ・エッチングを使用して付着されたRCHX皮膜へ転写した後、フォトレジストをアッシングした。RCHXフィーチャはフルオロカーボン・プラズマにより酸化物層に転写された。酸素と比較して、RCHXのエッチ速度が低いため、このパターン転写が可能になる。2つの異なるフルオロカーボン・プラズマに固有の選択性を図15に示す。後の工程の流れは、図18に示したように従来の工程と同様である。RCHXをARCとして使用すると、皮膜の厚みは約90nmしかないので、フォトレジストに対するエッチ選択性が高くなる侵略性の低いエッチング条件を使用することができます。これにより、従来のARC開孔エッチングに見られた、過剰なフォトレジストの損失が防止される。

【0078】上記の実施例における皮膜はプラズマ・エンハンス化学蒸着(PECVD)により作製したが、同様の皮膜はどのような放射支援技術によっても作製することができる。このような放射支援技術には、PECVDのほか、高密度プラズマ(HDP)、スパッタリング、イオンビーム、電子線、およびレーザ支援技術がある。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】底部ARCを有する単層レジストの振動する(swing)曲線を示すグラフである。

【図2】RCHX ARCハードマスク・レジスト法の振動する曲線を示すグラフである。

【図3】RCHX ARCハードマスク・レジスト構造を示す図である。

【図4】RCHX(勾配)層を有するARCハードマスク構造を示す概略図である。

【図5】テトラメチルシリラン(前駆物質)の化学構造を示す図である。

【図6】トリメチルシラン（前駆物質）の化学構造を示す図である。

【図7】テトラメチルシクロテトラシロキサン（前駆物質）の化学構造を示す図である。

【図8】テトラメチルゲルマン（前駆物質）の化学構造を示す図である。

【図9】固定値  $k = 0, 25$  を使用した、屈折率（n）の各値に対する、ARCの厚みの関数として、248 nmにおけるARCとハードマスク／レジストとの境界面の反射率を示すグラフである。

【図10】固定値  $n = 1, 75$  を使用した、吸光係数（k）の各値に対する、ARCの厚みの関数として、248 nmにおけるARCとハードマスク／レジストとの境界面の反射率を示すグラフである。

【図11】実施例2に記載した厚みが約4500 ÅのR : C : H : X材料の、反射率の測定値および計算値（900 nmから190 nmまで）を示すグラフ  
(a)、および、波長の関数としての対応するnおよびk値を示すグラフ(b)である。

\*

\* 【図12】単層ARC（実線）および勾配（多層）RC HX ARC（点線）について、ARCの厚みの関数として、248 nmにおけるARCとハードマスク／レジストとの境界面の反射率を示すグラフである。

【図13】PECVDにより付着させたテトラメチルシランARCハードマスク層上の、150 nm L/S現像レジスト・プロファイルの断面を示す走査型電子顕微鏡写真から書きおこした図である。

【図14】エッチとしてレジストを使用したエッチRC HX皮膜の150 nm L/Sプロファイルの断面を示す走査型電子顕微鏡写真から書きおこした図である。

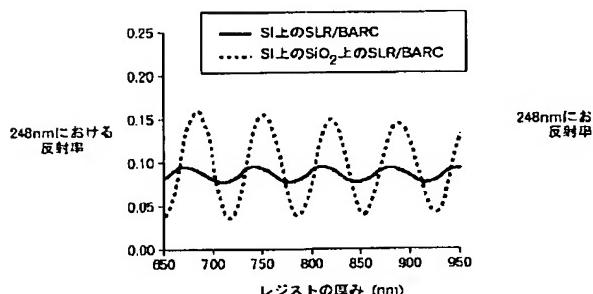
【図15】RC HX皮膜と酸化シリコンのエッチ速度を示す図である。

【図16】RC HX皮膜と窒化シリコンのエッチ速度を示す図である。

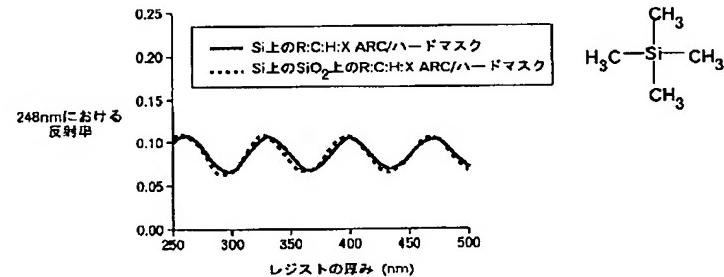
【図17】1つの材料および1つの工程を不要にする、RC HX皮膜を使用した工程を示す図である。

【図18】従来の積層における従来の底部ARCの代わりにRC HX皮膜を使用した工程を示す図である。

【図1】

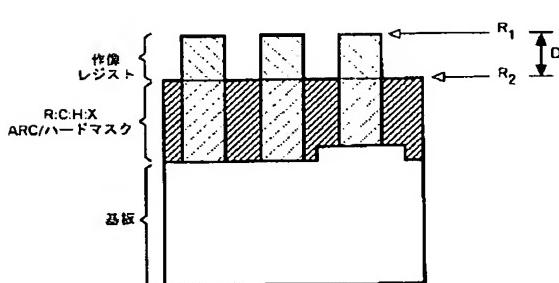


【図2】

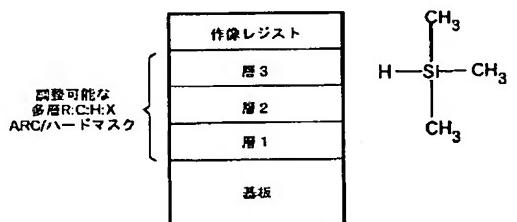


【図5】

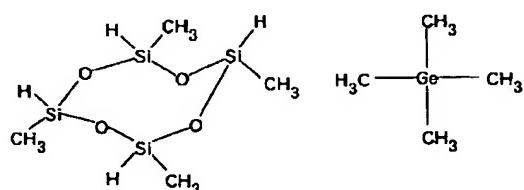
【図3】



【図4】

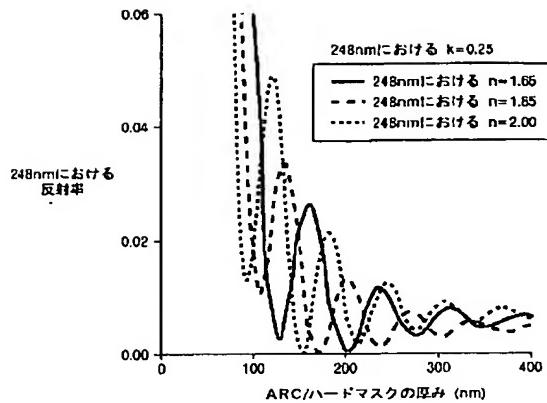


【図7】

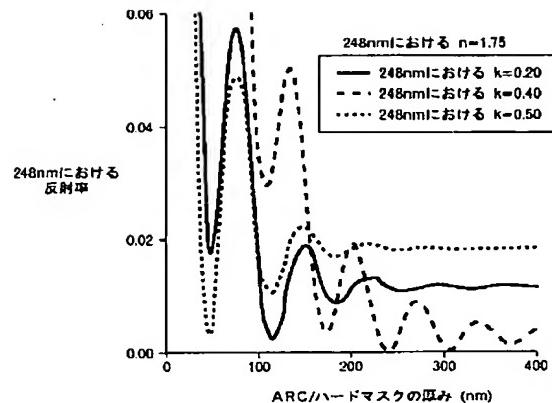


【図8】

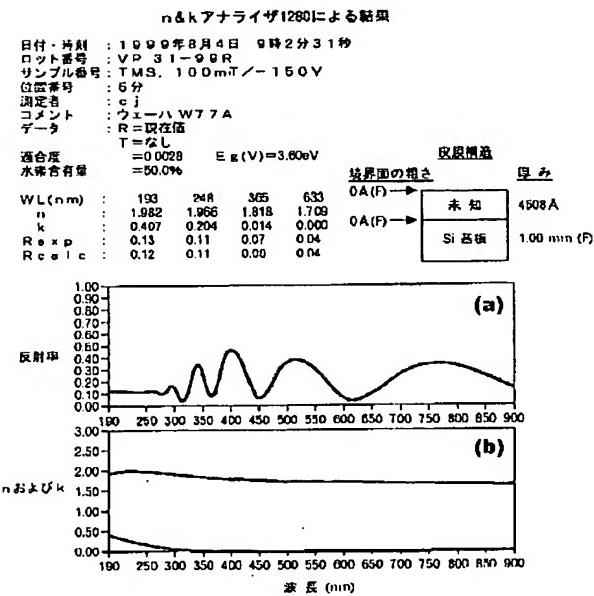
【図9】



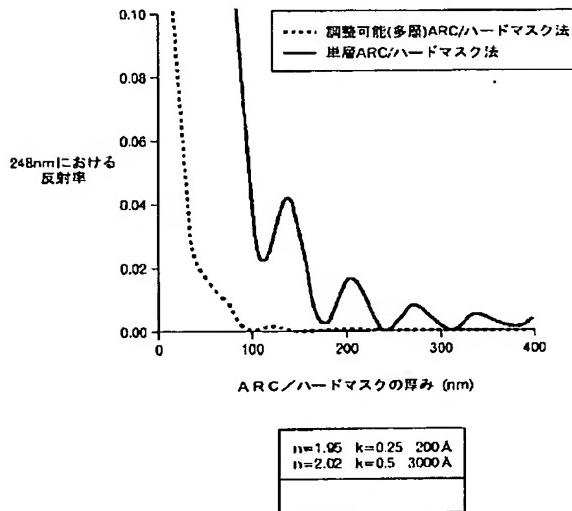
【図10】



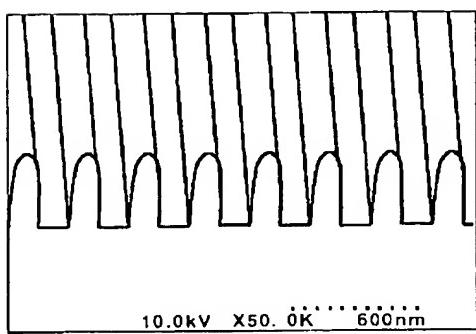
【図11】



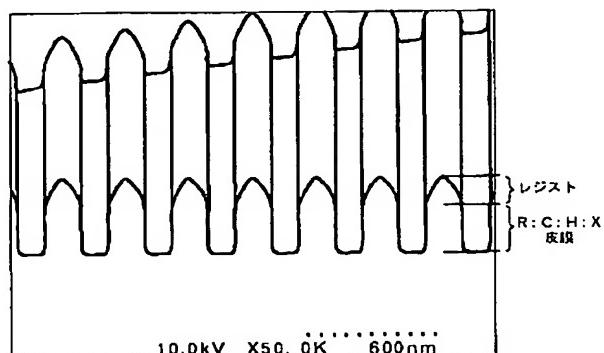
【図12】



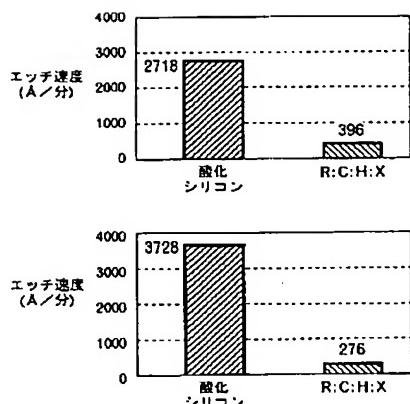
【図13】



【図14】

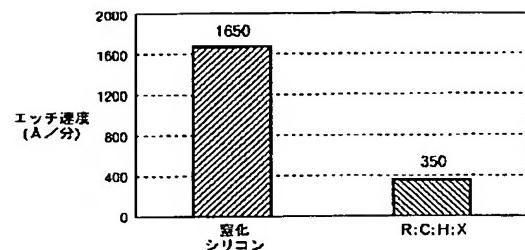


【図15】

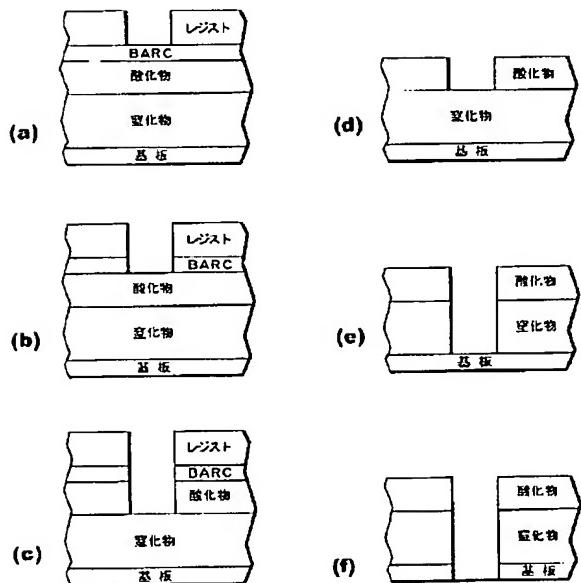
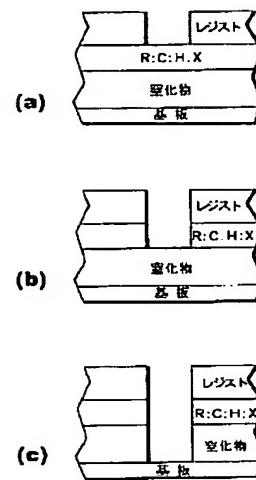


【図18】

【図16】



【図17】



## フロントページの続き

(72)発明者 マリー・アンゲロプロス  
アメリカ合衆国10567 ニューヨーク州コートランド イースト・ヒル・ストリート  
30  
(72)発明者 キャサリーナ・バビチ  
アメリカ合衆国10514 ニューヨーク州チャッパケイ パーチウッド・クローズ  
153

(72)発明者 アルフレット・グリル  
アメリカ合衆国10605 ニューヨーク州ホワイト・プレインズ オーヴァルック・コード 85  
(72)発明者 スコット・デヴィッド・ハレ  
アメリカ合衆国12533 ニューヨーク州ホープウェル・ジャンクション インスブルック・ブラヴァード 45

(72)発明者 アーパン・プラヴィン・マホロワラ  
アメリカ合衆国10606 ニューヨーク州ホ  
ワイト・プレインズ マートル・ストリー  
ト 14

(72)発明者 ヴィシュヌブハイ・ヴィッタルブアイ・パ  
テル  
アメリカ合衆国10598 ニューヨーク州ヨ  
ークタウン・ハイツ ウィロウェイ・スト  
リート 2289